

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 245-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO1/06573	国際出願日 (日.月.年) 31.07.01	優先日 (日.月.年) 31.07.00
出願人(氏名又は名称) 三洋化成工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ D06M13/463 13/342 15/19

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ D06M13/00-15/715

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-352878 A (日本エステル株式会社) 7. 12月. 1992 (07. 12. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4-6, 9, 10
X	JP 9-49167 A (竹本油脂株式会社) 18. 2月. 1997 (18. 02. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4-6, 9, 10
A	JP 11-12949 A (日本エステル株式会社) 19. 1月. 1999 (19. 01. 99) 全文献 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2000-80561 A (三洋化成工業株式会社) 21. 3月. 2000 (21. 03. 00) 全文献 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 7-310281 A (三洋化成工業) 28. 11月. 1995 (28. 11. 95) 全文献 (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 10. 01

国際調査報告の発送日

16.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子



4S

8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3430



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ D06M13/463, 13/342, 15/19

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ D06M13/00-15/715

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-352878 A (Nippon Ester Co., Ltd.), 07 December, 1992 (07.12.92), Claims (Family: none)	4-6, 9, 10
X	JP 9-49167 A (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 18 February, 1997 (18.02.97), Claims (Family: none)	4-6, 9, 10
A	JP 11-12949 A (Nippon Ester Co., Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 2000-80561 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 21 March, 2000 (21.03.00), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 7-310281 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 28 November, 1995 (28.11.95), Full text (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 October, 2001 (04.10.01)Date of mailing of the international search report
16 October, 2001 (16.10.01)Name and mailing address of the ISA
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



.

.

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10500 A1

- (51) 国際特許分類: D06M 13/463, 13/342, 15/19
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06573
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 31 日 (31.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-230514 2000 年 7 月 31 日 (31.07.2000) JP
特願 2000-331809 2000 年 10 月 31 日 (31.10.2000) JP
特願 2001-76728 2001 年 3 月 16 日 (16.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]: 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町 11 番地の 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 東瀬行範 (AZUSE, Ikunori) [JP/JP], 若原義幸 (WAKAHARA, Yoshiyuki) [JP/JP]: 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町 11 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.): 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 20 号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, ID, IN, KR, US.
- 添付公開書類:
国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 02/10500 A1

(54) Title: LUBRICANTS FOR ELASTIC FIBER

(54) 発明の名称: 弾性繊維用油剤

(57) Abstract: A lubricant for elastic fibers which comprises an amphoteric surfactant and/or cationic surfactant and a base oil and has a surface tension at 25°C of 14 to 35 mN/m and a volume resistivity at 20°C of 1×10^7 to $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$; a lubricant for elastic fibers which comprises an ionic surfactant and a base oil and has a surface tension (S) at 25°C of 14 to 22.5 mN/m and a volume resistivity (ρ) at 20°C of 1×10^7 to $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, the ρ and S satisfying the following relationship [1]: $\rho \leq 1 \times 10^{10-2.48 \times (11)}$ a lubricant for elastic fibers which comprises a quaternary ammonium salt, a base oil, and a powdery metal salt of a higher fatty acid (having 5 to 30 carbon atoms) in a specific proportion; a method of treating elastic fibers which comprises adding any of the lubricants to the elastic fibers in an amount of 0.1 to 12 wt.% based on the fibers; and elastic fibers treated by the method.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、両性界面活性剤および／またはカチオン界面活性剤とベースオイルからなり、25℃における油剤の表面張力が14～35 mN/m、20℃における油剤の体積抵抗率が $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ である弾性繊維用油剤；

イオン性界面活性剤とベースオイルからなり、25℃における油剤の表面張力(S)が14～22.5 mN/m、20℃における油剤の体積抵抗率(ρ)が $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、 ρ とSが下記式〔1〕を満たす弾性繊維用油剤；

$$\rho \leq 1 \times 10^{(-2.4S+61)} \quad [1]$$

特定組成の第4級アンモニウム塩、ベースオイルおよび高級脂肪酸（炭素数5～30）の金属塩粉末からなる弾性繊維用油剤；

上記いずれかの弾性繊維用油剤を弾性繊維に対して0.1～12重量％付与する弾性繊維の処理方法；

上記の処理方法により処理されてなる弾性繊維；を提供する。

明細書

弾性繊維用油剤

5 技術分野

本発明は弾性繊維用油剤に関する。さらに詳しくは膠着防止性に優れ、かつ制電性が良好な弾性繊維を得るための油剤に関する。

背景技術

10 従来より、弾性繊維の紡糸工程において繊維に付着させる油剤について、

①膠着防止剤として、固体の金属石鹸を懸濁させることにより離型効果を発現させる方法（特公昭41-286号公報、特公昭40-5557号公報）、常温液状物質のポリエーテル変性シリコーンを使用する方法（特公昭45-40719号公報、特開昭48-19893号公報）等が提案されている。

15 ②静電気防止剤として、アルキルホスフェート金属塩（特公昭41-21956号公報）等のホスフェート系アニオン界面活性剤を添加する方法が提案されている。

しかしながら、①については、これら膠着防止剤を添加しても体積抵抗率を下げる効果はほとんどないという問題がある。また、特に固体の金属石鹸を懸濁させた場合には油剤の経日安定性が悪いという問題がある。②については、静電気防止剤とベースオイルとの相溶性および繊維に対する付着性が悪いため、満足な静電気防止効果を得ることはできず、膠着防止性と制電性とを両立することはできないという問題がある。

25 発明の要約

従って、本発明の第1の目的は、制電性に優れ、かつ弾性繊維を製造する際に、繊維同士の膠着防止性能が良好な弾性繊維用油剤を提供することにある。

また、もう1つの目的は、固体の金属石鹸を懸濁させた場合に油剤の経日安定

性が良好な弾性繊維用油剤を提供することにある。

本発明者らは上記油剤を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

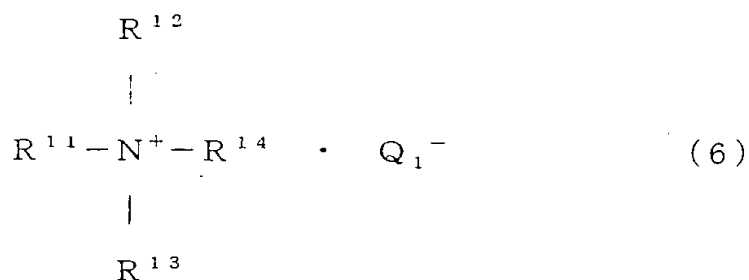
すなわち本発明は下記5発明である。

〔第1発明〕 両性界面活性剤(A1)および／またはカチオン界面活性剤(A2)とベースオイル(B)からなり、25℃における油剤の表面張力が14～35 mN/m、20℃における油剤の体積抵抗率が $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする弾性繊維用油剤。

〔第2発明〕 イオン性界面活性剤(A)とベースオイル(B)からなり、25℃における油剤の表面張力(S)が14～22.5 mN/m、20℃における油剤の体積抵抗率(ρ)が $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、 ρ とSが下記式〔1〕を満たすことを特徴とする弾性繊維用油剤。

$$\rho \leq 1 \times 10^{(-2.4S+61)} \quad [1]$$

〔第3発明〕 下記一般式(6)で示される第4級アンモニウム塩(A2-11)、ベースオイル(B)および高級脂肪酸(炭素数5～30)の金属塩粉末(C)からなることを特徴とする弾性繊維用油剤。



〔式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立に炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、ポリオキシアルキレン基、および式 R^5-T-R^6 で示される基(R^5 は炭素数1～30の脂肪酸からCOOH基を除いた残基、 R^6 は炭素数1～4のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、Tは-COO-または-CONH-を表す。)から選ばれる基； R^{14} は炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基またはポリオキシアルキレン基； R^{12} と R^{13} と R^{14} とのいずれか2つが結合してNとともに複素環を形成していてもよい；

Q_1^- は有機酸変性シリコーンの有機酸アニオンである。]

〔第4発明〕 上記いずれかの弾性繊維用油剤を弾性繊維に対して0.1～12重量%付与する弾性繊維の処理方法。

〔第5発明〕 上記の処理方法により処理されてなる弾性繊維。

- 5 本発明において、25℃における油剤の表面張力 ($S: \text{mN/m}$) と20℃における油剤の体積抵抗率 ($\rho: \Omega \cdot \text{cm}$) は以下の方法で測定する。

〔25℃における油剤の表面張力の測定方法〕

- 25℃ \pm 1℃に調温した試料油剤を内径80mm、深さ15mmのガラス製シヤールに25g採取し、これを自動表面張力計（協和界面科学社製、Wilhelmy法）により測定する。

〔20℃における油剤の体積抵抗率の測定方法〕

20℃ \pm 1℃に調温した試料油剤を電気絶縁油試験方法（JIS C2101.24項、1993）記載の体積抵抗率試験に準じ測定する（ただし、測定温度は、20℃ \pm 1℃とする）。

- 15 以下に本発明を詳述する。

本発明の詳細な開示

- 本第1発明の油剤は、25℃における油剤の表面張力が14～35mN/m（好ましくは15～25mN/m、さらに好ましくは16～23mN/m）、20℃における油剤の体積抵抗率が $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ （好ましくは $5 \times 10^7 \sim 5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ）のものである。

- 表面張力が35mN/mを越えると後加工工程における各種ガイド類との摩擦が高くなるために、糸切れが多くなることがあり、14mN/m未満の場合、油剤の飛散が多くなり作業環境を悪化させる場合がある。

体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ を越えると後加工工程、とくに整経工程において静電気の発生が多くなるために、糸切れが多くなることがあり、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合、均一な油剤処理が困難になることがある。

本第2発明の油剤は、25℃における油剤の表面張力(S)と20℃における油剤の体積抵抗率(ρ)が前記式〔1〕を満たすものである。また、Sが14~22.5 mN/m(好ましくは16~21 mN/m、さらに好ましくは17~20.5 mN/m)、 ρ が $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ (好ましくは $5 \times 10^7 \sim 5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)のものである。

表面張力が14 mN/m未満の場合、油剤の飛散が多くなり作業環境を悪化させる場合があり、22.5 mN/m以下であると、とくにイオン性活性剤としてアニオン界面活性剤のみを用いた場合において、後加工工程における各種ガイド類との摩擦が低下して、糸切れが少なくなる。

体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ を越えると後加工工程、とくに整経工程において静電気の発生が多くなるために、糸切れが多くなることもあり、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合、均一な油剤処理が困難になることがある。

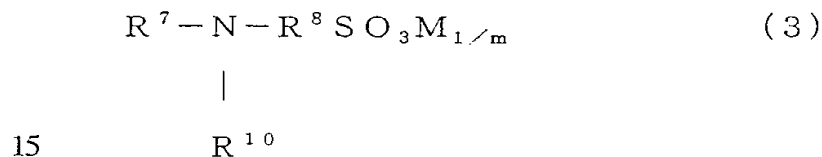
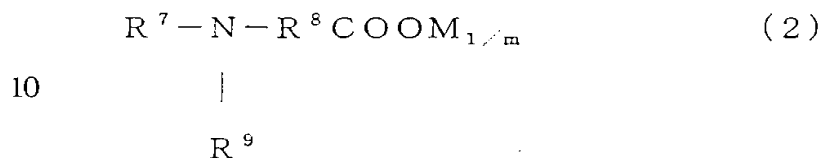
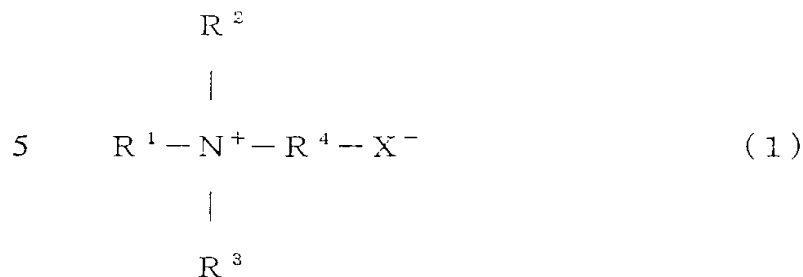
体積抵抗率が $1 \times 10^{(-2.4S+61)}$ 以下であると、とくにアニオン界面活性剤のみを用いた場合において、良好な制電性と良好な膠着防止性の両立が可能である。

本第2発明で用いるイオン性界面活性剤(A)としては、パーフルオロ(シクロ)アルキル基およびパーフルオロアルキレン基(以下、あわせてRf基という)を有しない両性界面活性剤(A1)、Rf基を有しないカチオン界面活性剤(A2)およびRf基を有しないアニオン界面活性剤(A3)のうち1種または2種以上が使用できる。また、本第1発明においても(A1)および/または(A2)が用いられ、必要により(A3)を用いてもよい。

両性界面活性剤(A1)としては、ベタイン型両性界面活性剤(A1-1)、アミノ酸型両性界面活性剤(A1-2)およびスルホン酸塩型両性界面活性剤(A1-3)等が使用でき、例えば米国特許第4,331,447号および同第3,929,678号各明細書に記載のものが挙げられる。

これらの両性界面活性剤(A1)のうち好ましいものとしては、例えば下記一般式(1)、(2)または(3)で示されるもの、およびこれらの2種以上の混

化合物が挙げられる。



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、および式 $R^5 - T - R^6$ で示される基（ R^5 は炭素数1～30の脂肪酸から $COOH$ 基を除いた残基、 R^6 は炭素数1～4のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、 T は $-COO-$ または $-CONH-$ を表す。）から選ばれる基； R^4 は炭素数1～4のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基； X^- は COO^- または SO_3^- ； R^7 は炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基またはヒドロキシアルキル基； R^8 は炭素数1～4のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基； R^9 は水素原子または式 $-R^8 COOM_{1/m}$ で示される基； R^{10} は水素原子、炭素数1～30のアルキル基またはアルケニル基； M は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアミンカチオンであって M が複数の場合は同一でも異なってもよい； m は M の価数を表し、1または2である。〕

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 および R^{10} の炭素数1～30のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、メチル基、エチル基、 n -および i -のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタ
5 デシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘキコシル基およびドコシル基ならびに2-エチルデシル基等；炭素数2～30のアルケニル基としては、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、 n -および i -のプロペニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、デ
10 セニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基およびノナデセニル基ならびに2-エチルデセニル基等が挙げられる。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^7 の炭素数1～30のヒドロキシアルキル基としては、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、 n -および i -のヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシヘキ
15 シル基、ヒドロキシオクチル基、ヒドロキシデシル基、ヒドロキシドデシル基、ヒドロキシテトラデシル基、ヒドロキシヘキサデシル基およびヒドロキシオクタデシル基等が挙げられる。

これらのうち好ましいものは、 R^1 および R^7 は炭素数6～24のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基および $R^5\text{CONHR}^6$ -基であり、 R^2 、
20 R^3 および R^{10} は炭素数1～24のアルキル基、アルケニル基およびヒドロキシアルキル基である。

残基 R^5 を構成する炭素数1～30の脂肪酸としては、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ベラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリ
25 ン酸、イソステアリン酸、ベヘン酸、2-エチルヘキサン酸等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数6～24の脂肪酸である。

R^4 、 R^6 および R^8 の炭素数1～4のアルキレン基としては、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、メチレン基、エチレン基、 n -および i -のプロピレン基、

ブチレン基等；炭素数1～4のヒドロキシアルキレン基としては、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、ヒドロキシメチレン基、ヒドロキシエチレン基、*n*-および*i*-のヒドロキシプロピレン基、ヒドロキシブチレン基等が挙げられる。

これらのうち好ましいものは R^6 は炭素数1～4のアルキレン基であり、 R^4 および R^8 は炭素数1～3のアルキレン基である。

Xのうち好ましいものは COO^- である。

R^9 は、水素原子または $R^8\text{COOM}_{1/m}$ 基である。これらのうち好ましいものは R^9 が水素原子のものと R^9 が $R^8\text{COOM}_{1/m}$ 基のものの混合物である。

Mのアルカリ金属としてはリチウム、カリウム、ナトリウム等；アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウム等；アミンカチオンとしてはモノー、ジーおよびトリーのエタノールアミンカチオン、2-エチルヘキシルアミンカチオン等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、水素原子およびアルカリ金属である。

一般式(1)で示されるベタイン型両性界面活性剤(A1-1)としては、例えば、アルキル(炭素数1～30)ジメチルベタイン(ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジメチルベタイン等)、アルキル(炭素数1～30)アミドアルキル(炭素数1～4)ジメチルベタイン(ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルベタイン、ラウラミドプロピルジメチルベタイン、ステアラミドプロピルジメチルベタイン等)、アルキル(炭素数1～30)ジヒドロキシアルキル(炭素数1～30)ベタイン(ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等)、スルフォベタイン型両性界面活性剤(ペンタデシルジメチルタウリン等)等が挙げられる。これらのうち好ましいものはアルキルジメチルベタイン、アルキルアミドアルキルジメチルベタインである。

一般式(2)で示されるアミノ酸型両性界面活性剤(A1-2)としては、例えば、アラニン型[アルキル(炭素数1～30)アミノプロピオン酸型、アルキル(炭素数1～30)イミノジプロピオン酸型等]両性界面活性剤(ステアリルアミノプロピオン酸ナトリウム、 β -ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、*N*-ラウリル- β -イミノジプロピオン酸ナトリウム、*N*-ラウリル- β -イミ

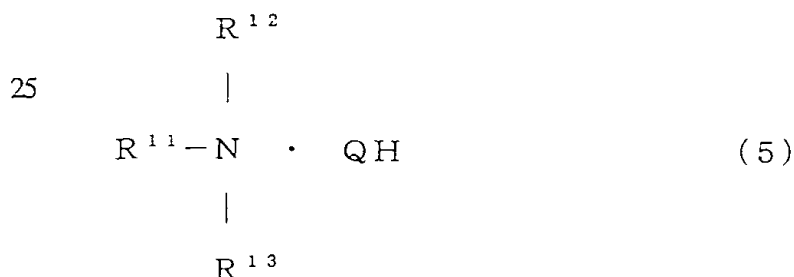
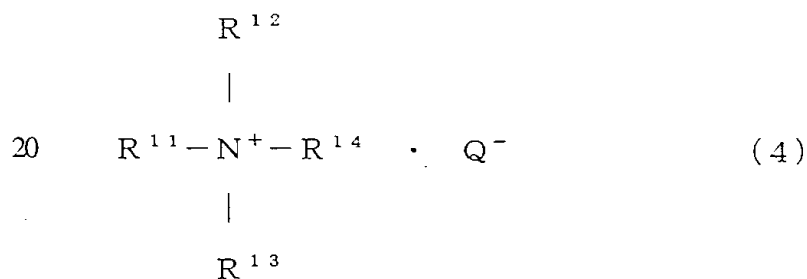
ノジプロピオン酸カリウム等)、グリシン型〔アルキル(炭素数1~30)アミノ酢酸型等〕両性界面活性剤(ラウリルアミノ酢酸ナトリウム等)が挙げられる。これらのうち好ましいのは、アルキルアミノプロピオン酸型両性界面活性剤、アルキルイミノジプロピオン酸型両性界面活性剤である。

- 5 一般式(3)で示されるスルホン酸塩型両性界面活性剤(アミノスルホン酸型両性界面活性剤)(A1-3)としては、例えば、アルキル(炭素数1~30)タウリン型($C_{15}H_{31}NHCH_2CH_2SO_3Na$ 、 $C_{17}H_{35}NHCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3Na$ 等)両性界面活性剤等が挙げられる。

これらの(A1)のうち、好ましいのは(A1-1)および(A1-2)である。

本第1発明および第2発明におけるカチオン界面活性剤(A2)としては、第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤(A2-1)およびアミン塩型カチオン界面活性剤(A2-2)等が使用でき、例えば米国特許第4,331,447号および同第3,929,678号各明細書に記載のものが挙げられる。

- 15 (A2)としては、例えば下記一般式(4)または(5)で示されるもの、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立に炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、ポリオキシアルキレン基、および式 R^5-T-R^6 で示される基（ R^5 は炭素数1～30の脂肪酸から $COOH$ 基を除いた残基、 R^6 は炭素数1～4のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、 T は $-COO-$ または $-CONH-$ を表す。）から選ばれる基； R^{14} は炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基またはポリオキシアルキレン基； R^{12} と R^{13} と R^{14} とのいずれか2つが結合してNとともに複素環を形成していてもよい； Q^- は無機酸アニオンまたは有機酸アニオン、 QH は無機酸または有機酸を表す。]

- 5 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} の炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基および式 R^5-T-R^6 で示される基としては、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 と同じものが挙げられる。

- 15 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} のポリオキシアルキレン基としては、式 $R^{15}-(OA)_n$ で示される基（ R^{15} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基、 A は炭素数2～4のアルキレン基、 n は2～15の整数）が挙げられる。炭素数2～4のアルキレン基 A としては、1, 2-エチレン基、1, 2-および1, 3-プロピレン基、ならびに1, 2-、2, 3-、1, 3-および1, 4-ブチレン基等が挙げられる。炭素数1～4のアルキル基 R^{15} は、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、メチル基、エチル基、 n -および i -のプロピル基、およびブチル基等が
- 20 挙げられる。

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} としては、これらのうち、炭素数1～24のアルキル基、アルケニル基およびヒドロキシアルキル基が好ましい。

- 25 R^{14} の炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基またはポリオキシアルキレン基としては、前記 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} で挙げたものが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数1～4のアルキル基およびヒドロキシアルキル基である。

アニオン Q^- を形成する酸、 QH としては次のものが挙げられる。

(1) 無機酸

ハロゲン化水素酸（塩酸、臭素酸、沃素酸等）、硝酸、炭酸、燐酸等；

(2) 有機酸

(a) アルキル硫酸エステル

メチル硫酸、エチル硫酸等の炭素数1～4のアルキル硫酸エステル；

5 (b) アルキル燐酸エステル

ジメチル燐酸、ジエチル燐酸等の炭素数1～8のモノおよび／またはジアルキル燐酸エステル；

(c) 炭素数1～30の脂肪族モノカルボン酸

・飽和モノカルボン酸（残基が R^5 を構成する脂肪酸として挙げたもの等）；

10 ・不飽和モノカルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸等）；

・脂肪族オキシカルボン酸（グリコール酸、乳酸、オキシ酪酸、オキシカプロン酸、リシノール酸、オキシステアリン酸、グルコン酸等）；

(d) 炭素数7～30の芳香族または複素環モノカルボン酸

安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸、ピロリドンカルボン酸等の芳香族または複
15 素環モノカルボン酸；

・芳香族オキシカルボン酸（サリチル酸、マンデル酸等）；

(e) 2～4価のポリカルボン酸

炭素数2～30の脂肪族ポリカルボン酸〔飽和ポリカルボン酸（シュウ酸、マ
ロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼラ
20 イン酸、セバチン酸等）；炭素数4～30の不飽和ポリカルボン酸（マレイン酸、
フマル酸、イタコン酸等）〕；炭素数8～30の芳香族ポリカルボン酸〔フタ
ル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等〕等；
硫黄を含有する炭素数4～30のポリカルボン酸（チオジプロピオン酸等）；

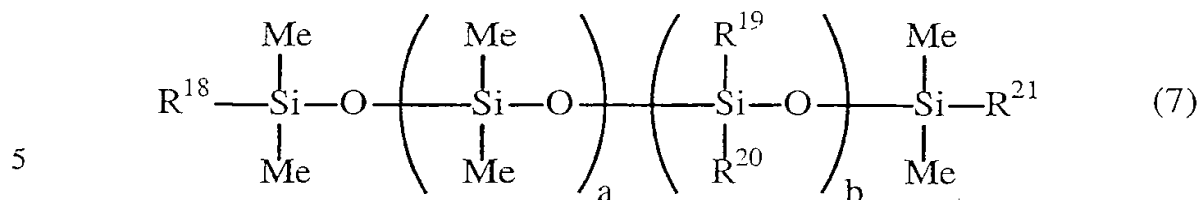
(f) 炭素数2～30のアミノ酸

25 アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン酸等のアミノ酸；

(g) 有機酸変性シリコーン

ジオルガノポリシロキサンのもethyl基の一部が、 $-R^{27}COOH$ 基および／
または $-R^{27}SO_3H$ 基（ R^{27} は炭素数2～5のアルキレン基を表す。）を有す

る基に置換した有機酸、例えば一般式 (7) で示されるもの。



(g) としては一般式 (7) において、Me はメチル基、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} の少なくとも一つが、 $-R^{27}COOH$ 基および/または $-R^{27}SO_3H$ 基であり、残りはメチル基でもよい。a、b は 1 ~ 10, 000 の整数である。炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基としては、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、エチレン基、n-および i- のプロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン等が挙げられる。例えば、ウベローデ粘度計で測定される 25℃ における粘度が 5 ~ 20, 000 mm²/s で、カルボキシ当量が 200 ~ 20, 000 のカルボキシ変性シリコーン等が挙げられる。

15 (h) 脂肪族アルコール (炭素数 8 ~ 24) のカルボキシメチル化物

オクチルアルコールのカルボキシメチル化物、デシルアルコールのカルボキシメチル化物、ラウリルアルコールのカルボキシメチル化物、ドバノール 23 (三菱油化製) のカルボキシメチル化物およびトリデカノール (協和発酵製) のカルボキシメチル化物等。

20 (i) 脂肪族アルコール (炭素数 8 ~ 24) のエチレンオキサイド (以下 EO と略記) および/またはプロピレンオキサイド (以下 PO と略記) 1 ~ 20 モル付加物のカルボキシメチル化物

オクチルアルコール EO 3 モル付加物のカルボキシメチル化物、ラウリルアルコール EO 4 モル付加物のカルボキシメチル化物、イソステアリルアルコール EO 3 モル付加物のカルボキシメチル化物、ドバノール 23 EO 3 モル付加物のカルボキシメチル化物およびトリデカノール EO 5 モル付加物のカルボキシメチル化物等。

これらのうちで好ましいものは、メチル硫酸、エチル硫酸、アジピン酸、グル

コン酸、ラウリルアルコールEO 2～5モル付加物のカルボキシメチル化物、とくにイソステアリン酸および25℃における粘度が10～8,000（さらに30～4,000、とくに30～1,000） mm^2/s で、カルボキシル当量が300～8,000（さらに500～4,000、とくに500～1,500）のカルボキシ変性シリコーンである。

一般式（4）で示される第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤（A2-1）としては、例えば、アルキル（炭素数1～30）トリメチルアンモニウム塩（ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムイソステアリン酸塩、ラウリルトリメチルアンモニウムカルボキシ変性シリコーン塩等）、ジアルキル（炭素数1～30）ジメチルアンモニウム塩（ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムブロマイド、ジデシルジメチルアンモニウムイソステアレート、ジ（ジデシルジメチルアンモニウム）アジペート、ジデシルジメチルアンモニウムカルボキシ変性シリコーン塩等）、窒素環含有第4級アンモニウム塩（セチルピリジニウムクロライド等）、ポリ（付加モル数2～15）オキシアルキレン（炭素数2～4）鎖含有第4級アンモニウム塩〔ポリ（付加モル数3）オキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド等〕、アルキル（炭素数1～30）アミドアルキル（炭素数1～10）ジアルキル（炭素数1～4）メチルアンモニウム塩（ステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェート等）等が挙げられる。

これらのうち好ましいのはアルキルトリメチルアンモニウムの有機酸塩およびとくにジアルキルジメチルアンモニウムの有機酸塩である。

一般式（5）で示されるアミン塩型カチオン界面活性剤（A2-2）としては、3級アミンを無機酸（塩酸、硝酸、硫酸、ヨウ化水素酸等）または有機酸（酢酸、ギ酸、蔞酸、乳酸、グルコン酸、アジピン酸、アルキル硫酸等）で中和して得られるものが使用できる。例えば、炭素数3～90の脂肪族3級アミン（トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、ジデシルメチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ラウラミドプロピルジメチルアミン等）、炭素数3～90の脂環式（含窒素ヘテロ環を含む）3級アミン（N-メチルピロリ

ジン、N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン、4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾール、4, 4'-ジピリジル等)、炭素数3~90のヒドロキシアルキル基含有3級アミン(トリエタノールアミンモノステアリン酸エステル、N-ステアラミドエチルジエタノールアミン等)等の無機酸塩または
5 有機酸塩等が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、脂肪族アミンの無機酸塩および有機酸塩である。

また、これらの(A2)のうちで好ましいのは(A2-1)である。

本第2発明における(必要により本第1発明における)アニオン界面活性剤(A3)としては、カルボン酸塩(A3-1)、硫酸エステル塩(A3-2)、カルボキシメチル化物の塩(A3-3)、スルホン酸塩(A3-4)およびリン酸
10 エステル塩(A3-5)等が使用でき、例えば米国特許第4, 331, 447号および同第3, 929, 678号各明細書に記載のものが挙げられる。

カルボン酸塩(A3-1)としては、炭素数8~22の飽和または不飽和脂肪酸の塩が挙げられ、具体的には前記アニオンQ⁻を形成する酸、QHとして挙げ
15 た炭素数1~30の脂肪族モノカルボン酸(c)のうち、炭素数8~22の脂肪族カルボン酸および脂肪族オキシカルボン酸、およびヤシ油、パーム核油、米ぬか油、牛脂等をケン化して得られる高級脂肪酸の混合物等の塩が挙げられる。

塩としてはアルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)、アンモニウム、アミン類たとえばモノー、ジー及びトリールアルカノールアミン(炭素数2~8; トリエタノールアミン等)、モノー、ジー及びトリールアルキルアミン(アルキル基の
20 炭素数1~6; トリエチルアミン等)、複素環アミン(モルホリン等)等の塩があげられる。以下の(A3)の塩についても同様のものが用いられる。

硫酸エステル塩(A3-2)としては、(A3-21)高級アルコール硫酸エステル塩(炭素数8~18の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩)、(A3-2
25 2)高級アルキルエーテル硫酸エステル塩[炭素数8~18の脂肪族アルコールEO1~10モル付加物の硫酸エステル塩]、(A3-23)硫酸化油(天然の不飽和油脂または不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和したもの)、(A3-24)硫酸化脂肪酸エステル[不飽和脂肪酸(炭素数3~18)の低級アルコー

ル（炭素数1～7）エステルを硫酸化して中和したもの] および（A3-25）硫酸化オレフィン（炭素数12～18のオレフィンを硫酸化して中和したもの）等が挙げられる。

（A3-21）の具体例としては、オクチルアルコール硫酸エステル塩、デシ
5 ルアルコール硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、ステアリル
アルコール硫酸エステル塩、チーグラー触媒を用いて合成されたアルコール（例
えば、ALFOL 1214：CONDEA社製）の硫酸エステル塩およびオキ
ソ法で合成されたアルコール（例えばドバノール23，25，45：三菱油化製、
トリデカノール：協和発酵製、オキシコール1213，1215，1415：日
10 産化学製、ダイヤドール115-L，115H，135：三菱化成製）の硫酸エ
ステル塩等；（A3-22）の具体例としては、ラウリルアルコールEO2モル
付加物硫酸エステル塩およびオクチルアルコールEO3モル付加物硫酸エステル
塩等；（A3-23）の具体例としては、ヒマシ油、落花生油、オリーブ油、ナ
タネ油、牛脂および羊脂等の硫酸化物の塩等；（A3-24）の具体例としては、
15 オレイン酸ブチルおよびリシノレイン酸ブチル等の硫酸化物の塩等；（A3-2
5）の具体例としては、ティーポール（シェル社製）等が挙げられる。

カルボキシメチル化物の塩（A3-3）としては、（A3-31）脂肪族アル
コール（炭素数8～24）のカルボキシメチル化物の塩および（A3-32）脂
肪族アルコール（炭素数8～24）のEOおよび／またはPO1～20モル付加
20 物のカルボキシメチル化物の塩等が挙げられる。

（A3-31）の具体例としては、オクチルアルコールカルボキシメチル化ナ
トリウム塩、デシルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアル
コールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ドバノール23カルボキシメチル化ナ
トリウム塩およびトリデカノールカルボキシメチル化ナトリウム塩等；（A3-3
25 -2）の具体例としては、オクチルアルコールEO3モル付加物カルボキシメチ
ル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールEO4モル付加物カルボキシメチル化ナ
トリウム塩、イソステアリルアルコールEO3モル付加物カルボキシメチル化ナ
トリウム塩、ドバノール23EO3モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩

およびトリデカノールEO5モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩等が挙げられる。

スルホン酸塩(A3-4)としては、(A3-41)アルキル(炭素数8~24)ベンゼンスルホン酸塩、(A3-42)アルキル(炭素数8~24)ナフタレンスルホン酸塩、(A3-43)スルホコハク酸ジエステル型、(A3-44) α -オレフィンスルホン酸塩および(A3-45)イゲポンT型等が挙げられる。

(A3-41)の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩等；(A3-42)の具体例としては、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩等；(A3-43)の具体例としては、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩等が挙げられる。

リン酸エステル塩(A3-5)としては、(A3-51)高級アルコール(炭素数8~24)リン酸エステル塩および(A3-52)高級アルコール(炭素数8~24)EO付加物リン酸エステル塩等が挙げられる。

(A3-51)の具体例としては、ラウリルアルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩およびラウリルアルコールリン酸ジエステルナトリウム塩等；(A3-52)の具体例としては、オレイルアルコールEO5モル付加物リン酸モノエステルジナトリウム塩等が挙げられる。

これら(A3)のうち好ましいものは(A3-3)、(A3-4)および(A3-5)であり、さらに好ましくは(A3-3)および(A3-43)である。

本第1発明の油剤中の両性界面活性剤(A1)および／またはカチオン界面活性剤(A2)の含有量は、好ましくは全油剤(後述の希釈剤と水を除く非揮発分)に対し0.01~30重量%であり、さらに好ましくは0.05~20重量%、とくに好ましくは0.1~10重量%である。0.01重量%以上であれば十分な制電性を有し、30重量%以下であれば油剤全体の粘度が適当な範囲であるため、糸切れ等の問題が生じにくい。

また、(A1)および(A2)のうちで、油剤にしたときの安定性の観点から好ましいのは、(A2)、およびこれと(A1)との併用である。併用する場合

の (A 1) / (A 2) の重量比は、広範囲にわたり変えることができるが、好ましくは 0 / 10 ~ 9 / 1、さらに好ましくは 1 / 9 ~ 7 / 3 である。また、本第 1 発明において、任意成分として用いられる (A 3) の含有量は、全油剤 (非揮発分) に対し、好ましくは 12 重量%以下、さらに好ましくは 0.1 ~ 10 重量 % である。

本第 2 発明の油剤で、とくにベースオイルとして後述のフッ素系潤滑油 (B 1) を用いる場合、(A 1)、(A 2) および (A 3) のうちで好ましいのは、(A 3)、およびこれと (A 1) との併用である。

(A 3) / (A 1) を併用する場合の重量比は、広範囲にわたり変えることができるが、油剤にしたときの安定性の観点から、10 / 0 または 9 / 1 ~ 5 / 5、とくに 10 / 0 が好ましい。

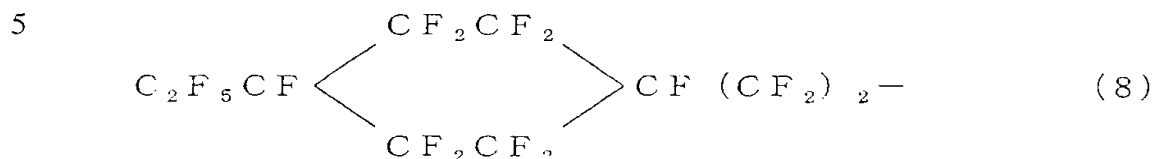
本第 1 および第 2 発明の油剤中の、(A) [(A 1)、(A 2) および / または (A 3)] の合計含有量は、全油剤 (非揮発分) に対し、好ましくは 0.01 ~ 30 重量%であり、さらに好ましくは 0.05 ~ 25 重量%、とくに好ましくは 0.1 ~ 20 重量%である。0.01 重量%以上であれば十分な制電性を有し、30 重量%以下であれば油剤全体の粘度が適当な範囲であるため、糸切れ等の問題が生じにくい。

本第 1 および第 2 発明の油剤を構成するベースオイル (B) としては、とくに限定されるものではないが、例えば、フッ素系潤滑油 (B 1)、シリコーン系潤滑油 (B 2)、炭化水素系潤滑油 (B 3)、アルコール系潤滑油 (B 4)、カルボン酸系潤滑油 (B 5)、カルボン酸エステル系潤滑油 (B 6) およびポリエーテル系潤滑油 (B 7) のうち、1 種または 2 種以上の混合物が使用できる。

フッ素系潤滑油 (B 1)

本発明で用いる (B 1) としては、例えば、R f 基を有する化合物が使用できる。R f 基としては、炭素数 2 ~ 20 (好ましくは 3 ~ 18、さらに好ましくは 6 ~ 14) の直鎖状または分岐状のもの [テトラフルオロエチレン基、ヘキサフルオロプロピレン基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パー

フルオロイソオクチル基、パーフルオロセチル基、パーフルオロオクタデシレン基、 $(CF_3)_2CF-$ 基および下記一般式(8)で示される基等]等が挙げられる。



これらは、テロメリゼーション法、電解フッ素化法またはオリゴメリゼーション法により、合成することができる。

Rf基を有する化合物には、ポリマー(B1-1)、界面活性剤(B1-2)およびこれら以外のエステルおよび/またはアミド(B1-3)が含まれる。

また、該化合物中のフッ素含量は、好ましくは3~60重量%であり、さらに4~50重量%、とくに5~40重量%が好ましい。

15 (B1-1)は、Rf基を有するモノマーを必須構成単位として含有するものであり、当該モノマーを重合させること(ビニル重合、重縮合、重付加、開環重合等)によって得ることができる。

(B1-1)の重量平均分子量[ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略記)により測定。(以下、Mwと略記)]は通常400~500,000、好ましくは450~100,000、さらに好ましくは500~10,000であり、Mwが1,000以下のオリゴマーでも高分子量のポリマーでもよい。

25 (B1-1)のうちビニル重合によるポリマーは、Rf基を有するビニルモノマーの単独重合、またはその他のビニルモノマーと共重合することにより得られる。ビニル重合は、公知の方法により行うことができる。

Rf基を有するビニルモノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸[(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等]のフッ素化アルキルエステル[パーフルオロ(シクロ)アルキルエチルエステル等]例えば

$C_8F_{17}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ および $C_8F_{17}CH_2CH_2OCOCH=CHOC(=O)CH_2CH_2C_8F_{17}$ ；エチレン性不飽和カルボン酸（同上）のN-アルキル（炭素数1～12）パーフルオロ（シクロ）アルキルスルホンアミドアルキル（炭素数1～12）ポリオキシアルキレン（炭素数2～4、重合度1～100）エステル例えば $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2)_2(OC_2H_4)_5OCOCH=CH_2$ ；並びにフッ素化オレフィン（炭素数2～10、フッ素数1～20）例えばヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロヘキシルエチレン等が挙げられる。

Rf基を有するビニルモノマーの使用比率は、ポリマー全体に対し、通常5～100モル%、好ましくは8～80モル%、さらに好ましくは10～70モル%である。

その他のビニルモノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート〔アルキル基の炭素数1～30のもの、例えばメチルメタクリレート（以下、MMAと略記）〕；ポリオキシアルキレンモノもしくはポリオールモノ（メタ）アクリレート〔後述の（B6）に挙げる1価または多価のアルコールもしくは後述の（B7）に挙げる1価または多価のフェノールのアルキレンオキシド付加物のモノ（メタ）アクリレートが使用できる。アルキレンオキシド（以下、AOと略記）としては、炭素数2～4のもの、例えばEO、PO、1, 2-、2, 3-、1, 3-および1, 4-ブチレンオキシド（以下、BOと略記）、およびこれらの2種以上の併用（ランダムおよび／またはブロック付加）が挙げられる。付加モル数は1～100、好ましくは3～90、さらに好ましくは5～80である。AO付加物としては、Mwが600～6,000のポリプロピレングリコール（以下、PPGと略記）のEO（1～100モル）付加物、炭素数1～4のアルカノールのEOおよび／またはPO（単独、ランダムまたはブロック）（1～100モル）付加物等が挙げられる。〕；炭素数2～30のビニル系炭化水素〔脂肪族ビニル系炭化水素（アルケン例えばエチレン、プロピレン、オクテンおよび前記以外のα-オレフィン；アルカジエン例えばブタジエン、イソプレン等）、脂環式ビニル系炭化水素（シクロヘキセン、シクロペンタジエンおよびジシクロペンタジ

エン等)、芳香族ビニル系炭化水素(スチレン、 α -メチルスチレンおよびジビニルベンゼン等)];炭素数3~30のカルボキシル基含有ビニル系モノマー[(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、およびこれらのモノアルキルエステル等];炭素数2~30のスルホン酸基含有ビニル系モノマー、ビニル系硫酸モノエステル化物、およびこれらの塩[ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ポリオキシアルキレンポリオールモノ(メタ)アクリレート(上記と同様のもの)の硫酸エステル化物、およびこれらのアルカリ金属塩(ナトリウム塩およびカリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩およびマグネシウム塩等)、アミン塩もしくはアンモニウム塩等];炭素数3~30のヒドロキシル基含有ビニル系モノマー[ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよび(メタ)アリルアルコール等];炭素数3~30のアミド基含有ビニル系モノマー[(メタ)アクリルアミド等];炭素数5~30のエポキシ基含有ビニル系モノマー[グリシジル(メタ)アクリレート等];炭素数4~30のビニルエステル(酢酸ビニル等);炭素数3~30のビニルエーテル(ビニルメチルエーテル等);並びに炭素数4~30のビニルケトン(ビニルメチルケトン等)等が挙げられる。

(B1-1)のうちビニル重合によるポリマーの具体例としては、例えば下記の(1)~(6)が挙げられる。

(1) $C_8F_{17}C_2H_4OH$ のアクリレート(50モル%)と、PPG($M_w=1750$)EO(30モル)付加物のモノアクリレート(25モル%)と、メタクリル酸メチル(25モル%)との共重合体(フッ素含量=15重量%、 $M_w=30,000$)

(2) $C_8F_{17}C_2H_4OH$ のアクリレート(40モル%)と、ブタノールPO(20モル)EO(12モル)ランダム付加物のアクリレート(40モル%)と、MMA(20モル%)との共重合体(フッ素含量=14重量%、 $M_w=18,600$)

(3) $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)C_2H_4OH$ のEO(5モル)付加物のアクリレート(40モル%)と、メタノールEO(15モル)付加物のアクリレート(

30 モル%) と、MMA (30 モル%) との共重合体 (フッ素含量 = 21 重量%、 $M_w = 12,000$)

(4) $C_8F_{17}C_2H_4OH$ のアクリレート (50 モル%) と、ブタノールEO (20 モル) PO (15 モル) ランダム付加物のアクリレート (30 モル%) と、
5 MMA (20 モル%) との共重合体 (フッ素含量 = 18 重量%、 $M_w = 150,000$)

(5) $C_8F_{17}C_2H_4OH$ のジフマレート (25 モル%) とブタノールEO (20 モル) PO (20 モル) ランダム付加物のアクリレート (40 モル%) と、MMA (35 モル%) との共重合体 (フッ素含量 = 14 重量%、 $M_w = 26,700$)
10 0)

(6) $C_8F_{17}C_2H_4OH$ のアクリレート (35 モル%) と、ブタノールEO (20 モル) PO (15 モル) ランダム付加物のモノフマレート (35 モル%) と、MMA (30 モル%) との共重合体 (フッ素含量 = 13 重量%、 $M_w = 21,300$)

15 (B1-1) のうち重縮合によるポリマーとしては、分子内にエステル結合および／またはアミド (もしくはイミド) 結合を有するものが挙げられる。

エステル結合を有するポリマーを合成する方法としては、カルボン酸成分 [モノもしくはポリカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体 (低級アルコールエステル、酸無水物等)] とアルコール成分 (1価または多価アルコール、ポリエーテルモノもしくはポリオール) から直接エステル化またはエステル交換する方法においてカルボン酸成分および／またはアルコール成分の少なくとも一部としてRf基を有するものを用いる方法等が挙げられる。

Rf基を有するアルコール成分としては、Rf基の炭素数が2～18である1～6価またはそれ以上のアルコールおよびポリエーテルモノもしくはポリオールが使用でき、具体的には1価アルコール、例えばパーフルオロ (シクロ) アルキル (炭素数2～18) アルカノール (炭素数1～12) 例えば $C_2F_5CH_2OH$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2OH$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$; N-アルキル (炭素数1～12) -パーフルオロ (シクロ) アルキル (炭素数2～18) スルホンア

ミドアルカノール（炭素数 1 ～ 12）例えば $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2OH$ ；2 価アルコール、例えばパーフルオロ（シクロ）アルキル（炭素数 2 ～ 18）アルキレン（炭素数 2 ～ 12）グリコール例えば $C_8F_{17}CH(OH)CH_2OH$ 、 $C_8F_{17}CH(OH)CH_2OH$ ；多価アルコール（下記に挙げるもの）のモノパーフルオロ（シクロ）アルキルエーテル例えば $C_8F_{17}OCH_2CH(OH)CH_2OH$ ；および Rf 基含有エポキシ化合物〔下記（B 1-1）のうち開環重合によるポリマーで挙げるもの〕とカルボン酸〔下記（B 6）で挙げるもの〕を反応させて得られる水酸基含有 Rf 化合物等；ならびにこれらのアルコールの AO（炭素数 2 ～ 4）付加物（付加モル数 1 ～ 100）等が挙げられる。

その他のアルコール成分としては、下記に挙げるアルコールおよびポリエーテルモノーもしくはポリオールが挙げられる。

アルコールとしては、炭素数 1 ～ 30 の脂肪族、芳香族および脂環式アルコールが使用できる。

15 脂肪族アルコールとしては、直鎖および／または分岐の飽和 1 価アルコール〔メタノール、エタノール、n-のプロパノール、ブタノール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールおよびチーグラー触媒を用いて合成されたアルコール（例えば、ALFOL 1214 など）等；ネオペンチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソデシルアルコール、イソトリデシルアルコール、オキシ法で合成されたアルコール（例えばドバノール 23, 25, 45、トリデカノール、オキシコール 1213, 1215, 1415、ダイヤドール 115-L, 115 H, 135 等）、炭素数 12, 14 の二級アルコール、イソセチルアルコールおよびイソステアリルアルコール等〕；直鎖および／または分岐の不飽和 1 価アルコール（クロチルアルコールおよびオレイルアルコール等；3-オクテン-2-オールおよび 4-ドデセン-3-オール等）；直鎖および／または分岐の飽和 2 価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコー

- ル、ヘキシレングリコール、オクチレングリコールおよびドデシレングリコール等；2，2-ジエチル-1，3-ブタンジオール等）；直鎖および／または分岐の不飽和2価アルコール（2-オクテン-1，4-ジオールおよび4-ドデセン-2，3-ジオール等；2-プロピル-3-ペンテン-1，2-ジオールおよび7-エチル-4-オクテン-2，3-ジオール等）；3～8価またはそれ以上のアルコール（アルカンポリオール例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール；それらの分子内または分子間脱水物例えばグリセリンの2～6量体、トリメチロールプロパンの2～4量体、ペンタエリスリトールの2～4量体、ソルビタン；並びに糖類またはグルコシド例えば蔗糖、果糖およびメチルグルコシド等）等が挙げられる。

芳香族アルコールとしては、ベンジルアルコール、 α -フェニルエチルアルコール、トリフェニルカルビノールおよびシンナミルアルコール等が挙げられる。

脂環式アルコールとしては、シクロブタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキシルアルコール、メントールおよびボルネオール等が挙げられる。

- 15 ポリエーテルモノーもしくはポリオールとしては、例えば1～6個またはそれ以上のヒドロキシル基を有する化合物に、炭素数2～4のAOの1種以上を1～100モル付加してなる（共）重合物（ポリエーテルモノーもしくはポリオール）の1種以上が挙げられる。

- 20 1個以上のヒドロキシル基を有する化合物としては、炭素数1～30の天然または合成の脂肪族、芳香族、脂環式アルコールおよびフェノール等が挙げられる。

脂肪族、芳香族、脂環式アルコールとしては、上記で挙げたものが挙げられる。

- 25 フェノールとしては、1価または多価（2価もしくはそれ以上）のフェノール性水酸基を有するもの、例えばフェノール、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキルフェノール（クレゾール、オクチルフェノール、ノニルフェノールおよびジノニルフェノール等）、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびビスフェノールS等）、単環多価フェノール（ハイドロキノンおよびカテコール等）、および縮合多環フェノール（ナフトール等）等が挙げられる。

炭素数 2～4 の AO としては、EO、PO、1, 2-ブチレンオキシドおよび BO 等が挙げられる。2 種類以上の AO を共重合する場合の付加様式はランダム付加、ブロック付加のいずれでもよい。

- ポリエーテルモノーもしくはポリオール在具体例としては、例えば、ブタノールの (EO/PO) ランダム付加物 [EO/PO (重量比、以下同様) = 50/50%、Mw = 1, 800]、ラウリルアルコールの (PO/EO) ブロック付加物 (EO/PO = 40/60%、Mw = 1, 400)、ヘキシレングリコールの (EO/PO) ランダム付加物 (EO/PO = 40/60%、Mw = 4, 000) 等が挙げられる。
- 10 Rf 基を有するモノーもしくはポリーカルボン酸としては、Rf 基の炭素数が 2～18 である 1～2 価またはそれ以上のカルボン酸が使用でき、具体的にはパーフルオロ (シクロ) アルキルカルボン酸例えば CF_3COOH 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ ；パーフルオロ (シクロ) アルキルコハク酸例えば $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ ；およびパーフルオロアルキレンジ酢酸例えば $\text{HOOCCH}_2\text{C}_8\text{F}_{16}\text{CH}_2\text{COOH}$ 等が挙げられる。
- 15

その他のカルボン酸としては、後述の (B6) で挙げる脂肪族および芳香族カルボン酸が挙げられる。

- カルボン酸成分とアルコール成分との比率は、水酸基/カルボキシル基の当量比が、通常 0.6～1.6、好ましくは 0.7～1.5、さらに好ましくは 0.8～1.2 となる比率である。
- 20

Rf 基を有する成分の含有量は、ポリマー全体の重量に基づいて、は通常 5～100 重量%、好ましくは 10～80 重量%、さらに好ましくは 15～65 重量%である。

- アミド (もしくはイミド) 結合を有するものは、Rf 基を有するモノカルボン酸および必要により他のモノーもしくはポリーカルボン酸 (もしくはその無水物) とモノーもしくは/およびポリーアミンとの重縮合；モノーもしくはポリーカルボン酸 (もしくはその無水物) と Rf 基を有するモノーもしくはポリーアミンおよび必要により他のモノーもしくは/およびポリーアミンとの重縮合により製
- 25

造することができる。

R f 基を有するモノカルボン酸としては前記と同じものが使用できる。また、その他のモノーまたはポリカルボン酸は後述の (B 6) で挙げるものが挙げられる。

- 5 R f 基を有するモノーもしくはポリーアミンとしては、R f 基の炭素数が 2 ~ 18 であるモノー、ジーまたはトリーアミンが使用でき、具体的には、パーフルオロ (シクロ) アルキル (炭素数 2 ~ 18) アルキル (炭素数 1 ~ 12) アミン例えば $C_4F_9CH_2CH_2CH_2NH_2$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2NH_2$; パーフルオロ (シクロ) アルキル (炭素数 2 ~ 18) アルキル (炭素数 1 ~ 12) アミノアルキル (炭素数 1 ~ 12) アミン例えば $C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$; パーフルオロ (シクロ) アルキル (炭素数 2 ~ 18) アルキル (炭素数 1 ~ 12) イミノジ [アルキル (炭素数 1 ~ 12) アミン] 例えば $C_8F_{17}CH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$; パーフルオロ (シクロ) アルキル (炭素数 2 ~ 18) オキシアルキル (炭素数 1 ~ 12) アミン例えば $C_4F_9CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2NH_2$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2NH_2$; 並びにパーフルオロ (シクロ) アルキル (炭素数 2 ~ 18) オキシアルキル (炭素数 1 ~ 12) アミノアルキル (炭素数 1 ~ 12) アミン例えば $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$; パーフルオロ (シクロ) アルキル (炭素数 2 ~ 18) オキシアルキル (炭素数 1 ~ 12) イミノジ [アルキル (炭素数 1 ~ 12) アミン] 例えば $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$ 等が挙げられる。

- モノーもしくはポリーアミンとしては、1 級および/または 2 級アミノ基を 1 個または 2 ~ 3 個もしくはそれ以上有するもの、例えば脂肪族アミン [炭素数 1 ~ 12 の脂肪族アルキルアミン (エチルアミン、プロピルアミン、オクチルアミンおよびラウリルアミン等)、炭素数 2 ~ 12 のアルキレンジアミン (エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミン等)、ポリアルキレンエーテル (アルキレン基の炭素数 2 ~ 4、 $Mw = 100 \sim 10,000$) ジアミン (ポリエチレングリコ

ール（以下、PEGと略記）（ $M_w=400$ ）のジアミノプロピルエーテル、PPG（ $M_w=1,750$ ）EO（30モル）付加物のジアミノプロピルエーテル等）、炭素数6～20の脂環式アミン〔シクロヘキシルアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メントンジアミンおよび4,4'-メチレンジシクロヘキサレンジアミン（水添メチレンジアニリン）等〕および炭素数6～20の芳香族アミン〔フェニルアミン、1,2-, 1,3-または1,4-フェニレンジアミン、2,4'-または4,4'-ジフェニルメタンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニリン、ビス（3,4-ジアミノフェニル）スルホン、2,6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン-4,4',4"-トリアミンおよびナフチレンジアミン等〕等が挙げられる。

カルボン酸とアミンとの比率は、アミノ基／カルボキシル基の当量比が、通常0.6～1.6、好ましくは0.7～1.5、さらに好ましくは0.8～1.2となる比率である。

15 Rf基を有する成分の含有量は、ポリマー全体の重量に基づいて、は通常5～100重量%、好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは15～65重量%である。

（B1-1）のうち重縮合によるポリマーの具体例としては、下記の（1）～（9）が挙げられる。

20 （1） $C_8F_{17}COOH$ （30モル%）と、アジピン酸（30モル%）と、トリメチロールプロパンPO（10モル）EO（10モル）付加物（40モル%）とのポリエステル（フッ素含量＝15重量%、 $M_w=12,600$ ）

（2）無水トリメリット酸（24モル%）と、アジピン酸（12モル%）と、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ （29モル%）と、ヘキシレングリコールPO（10モル）EO（12モル）付加物（35モル%）とのポリエステル（フッ素含量＝15重量%、 $M_w=10,500$ ）

（3） $C_8F_{17}COOH$ （28モル%）と、アジピン酸（33モル%）と、トリメチロールプロパンPO（10モル）EO（10モル）付加物（28モル%）と、

オクチルアミン（11モル%）とのポリエステルアミド（フッ素含量=18重量%、 $M_w=9,200$ ）

（4）トリメリット酸トリメチル（43モル%）と、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ （31モル%）と、PPG（ $M_w=1700$ ）EO（16モル）付加物（19モル%）と、 $M_w=400$ のPEG（19モル%）とのエステル交換反応で得られる
5 ポリエステル（フッ素含量=14重量%、 $M_w=12,500$ ）

（5） $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ （43モル%）と、アジピン酸ジメチル（43モル%）と、トリメチロールプロパンPO（68モル）EO（10モル）ブロック付加物（14モル%）とのエステル交換反応で得られるポリエステル（フッ素含
10 量=16重量%、 $M_w=6,200$ ）

（6）1,2-ジグリシジルエタンと $C_8F_{17}CO_2H$ とをモル比で1:2で反応させて得られる水酸基含有Rf化合物（17モル%）と、PPG（ $M_w=1700$ ）EO（16モル）付加物（17モル%）と、 $M_w=400$ のPEG（17モル%）と、アジピン酸ジメチル（49モル%）とのエステル交換反応で得られ
15 るポリエステル（フッ素含量=15重量%、 $M_w=18,100$ ）

（7） $C_8F_{17}CH_2CH_2CH=CHCH(COOH)CH_2COOH$ （37.5モル%）と、PPG（ $M_w=1700$ ）EO（16モル）付加物（50モル%）と、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ （12.5モル%）とのポリエステル（フッ素含量=11重量%、 $M_w=11,500$ ）

（8） $C_8F_{17}CH(OH)CH_2OH$ （25モル%）と、PPG（ $M_w=1700$ ）EO（16モル）付加物（15モル%）と、 $M_w=400$ のPEG（10モル%）と、アジピン酸ジメチル（50モル%）とのエステル交換反応で得られ
20 るポリエステル（フッ素含量=14重量%、 $M_w=15,400$ ）

（9）ブタノールのPO（15モル）EO（10モル）ブロック付加物のグリシジルエーテルと、アジピン酸とをモル比で2:1で反応させて得られるジエステル（16.7モル%）と、 $C_8F_{17}CH(OH)CH_2OH$ （33.3モル%）と、アジピン酸ジメチル（50モル%）とのエステル交換反応で得られるポリエ
25 ステル（フッ素含量=15重量%、 $M_w=10,800$ ）

(B 1 - 1) のうち重付加によるポリマーには、ウレタン系のものが挙げられる。R f 基を有するウレタン系ポリマーは、R f 基を有する 1 価および／または多価アルコールおよび必要により他の 1 価および／または多価アルコールとモノーおよび／またはポリーイソシアネートとの重付加、または 1 価および／または多価アルコール (R f 基を有するものおよび／または有しないもの) と R f 基を有するモノーおよび／またはポリーイソシアネートおよび必要により他のモノーおよび／またはポリーイソシアネートとの重付加により製造することができる。

R f 基を有する 1 価または多価アルコールおよびその他の 1 価または多価アルコールは前記 (B 1 - 1) のうち重縮合によるポリマーで挙げたアルコール成分と同じものが使用できる。

モノーもしくはポリーイソシアネートとしては、1 価または 2 価もしくはそれ以上の従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用でき、炭素数 6 ~ 20 (NCO の炭素を除く、以下同様とする) の芳香族イソシアネート [フェニルイソシアネート、1, 3 - または 1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 4 - または 2, 6 - トリレンジイソシアネート (TDI)、粗製 TDI、2, 4' - または 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、粗製 MDI、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4'' - トリフェニルメタントリイソシアネートおよび m - または p - イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等]、炭素数 4 ~ 20 の脂肪族イソシアネート [エチルイソシアネート、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11 - ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアナトメチルカルプロエート、ビス (2 - イソシアナトエチル) フマレート、ビス (2 - イソシアナトエチル) カーボネートおよび 2 - イソシアナトエチル - 2, 6 - ジイソシアナトヘキサノエート等]、炭素数 4 ~ 20 の脂環式イソシアネート [シクロヘキシルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート (水添 MDI)、シクロヘキシレンジ

イソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレートおよび2, 5-または2, 6-ノルボルナンジイソシアネート等] および炭素数7~20の芳香脂肪族ポリイソシアネート〔ベンジルイソシアネート、m-またはp-キシリレンジイソシアネートおよび α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等] 等が挙げられる。

Rf基を有するポリイソシアネートとしては、米国特許第4, 994, 542号明細書に記載の弗素含有脂肪族ポリイソシアネートおよび弗素含有脂環式ポリイソシアネート、例えば2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

イソシアネートとアルコールとの比率は、水酸基/イソシアネート基の当量比が、通常0.6~1.6、好ましくは0.7~1.5、さらに好ましくは0.8~1.2となる比率である。

Rf基を有する成分の含有量は、ポリマー全体の重量に基づいて、は通常5~100重量%、好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは15~65重量%である。

(B1-1)のうち重付加によるポリマーの具体例としては、例えば下記の(1)~(4)が挙げられる。

(1) $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ (27モル%) と、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネート (27モル%) と、ブタノールPO (20モル) EO (12モル) 付加物 (27モル%) と、PEG ($M_w=600$) (19モル%) とのポリウレタン (フッ素含量=11重量%、 $M_w=9,000$)

(2) $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ (22モル%) と、MDI (44モル%) と、ヘキシレングリコールPO (10モル) EO (12モル) 付加物 (34モル%) とのポリウレタン (フッ素含量=12重量%、 $M_w=5,600$)

(3) $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ (43モル%) と、IPDI (43モル%) と、トリメチロールプロパンPO (68モル) EO (10モル) ブロック付加物 (14モル%) とのポリウレタン (フッ素含量=15重量%、 $M_w=6,600$)

(4) $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ (40モル%) と、IPDI (40モル%) と、PPG ($M_w=1700$) EO (16モル) 付加物とアジピン酸ジメチルとをモル比で7:6で反応させて得られる $M_w=11,600$ のポリエステルジオール (20モル%) とのポリウレタン (フッ素含量=5重量%、 $M_w=24,300$ 5)

(B1-1) のうち開環重合によるポリマーは、Rf基を有する1価または多価アルコールにRf基を有するおよび/または有しないエポキシド (好ましくはモノエポキシド) を開環付加重合させる; Rf基を有しない1価または多価アルコールにRf基を有するエポキシド (好ましくはモノエポキシド) および必要によりRf基を有しないエポキシド (好ましくはモノエポキシド) を開環付加重合 10 させることにより製造することができる。

Rf基を有する1価または多価アルコールおよびRf基を有しない1価または多価アルコールは、前記(B1-1) のうち重縮合によるポリマーで挙げたアルコール成分と同じものが使用できる。

15 Rf基を有するエポキシドとしては、テトラフルオロEO、ヘキサフルオロPO、オクタフルオロBO、パーフルオロオクタデシレンオキシド等の炭素数2~20のパーフルオロAOおよびこれらの分子中のフッ素原子の一部(1~10個) が水素原子で置換されたもの; Rf基を有するグリシジルエーテル例えばパーフルオロ(シクロ) アルキルグリシジルエーテルおよびパーフルオロアルキレンジグリシジルエーテル; および1,2-ビス[パーフルオロ(シクロ) アルキルオキシメチル] EO、N-アルキル(炭素数1~4) -パーフルオロ(シクロ) アルキルスルホンアミドアルキル(炭素数1~12) EO等が挙げられる。 20

Rf基を有しないエポキシドとしては、炭素数2~4のAO (EO、POおよびBO等) およびグリシジルエーテル[1価のアルコール(炭素数1~30) またはそのAO (1~100モル) 付加物と、エピクロルヒドリンとを反応させて得られる化合物] が挙げられる。 25

2種以上のエポキシドを付加する場合、その付加様式はランダム付加でもブロック付加でもよい。また、エポキシドの付加モル数は5~200モルが好ましい。

(B1-1)のうち開環重合によるポリマーの具体例としては、下記の(1)～(4)が挙げられる。

(1) PPG ($M_w=1,200$) (1.4モル%)と、EO (52.8モル%)と、PO (41.7モル%)と、 $C_8F_{17}CH_2-EO$ (4.1モル%)との
5 開環重合物 (フッ素含量=16重量%、 $M_w=6,000$)

(2) $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ (1.5モル%)と、EO (44.8モル%)と、PO (49.2モル%)と、 $C_8F_{17}CH_2-EO$ (4.5モル%)との開環重合物 (フッ素含量=25重量%、 $M_w=5,100$)

(3) EO (8モル) PO (50モル) EO (8モル) ブロック付加物 (14.3モル%)と、 $C_8F_{17}CH_2CH_2-$ グリシジルエーテル (85.7モル%)との
10 開環重合物 (フッ素含量=29重量%、 $M_w=6,700$)

(4) $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ (2.4モル%)と、EO (48.8モル%)と、PO (36.6モル%)と、 $C_8F_{17}CH_2CH_2-$ グリシジルエーテル (12.2モル%)との開環重合物 (フッ素含量=34重量%、 $M_w=4,800$)

(B1-1)は、モノマー成分の少なくとも一部としてRf基を有するものを用いる点を除いて、通常のコモ重合方法〔塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、一段法、多段法(プレポリマー法)等〕により、必要により触媒その他の助剤(例えばビニル重合の場合は重合開始剤、連鎖移動剤等、乳化重合、懸濁重合の場合は界面活性剤等)の存在下に、行なうことができる。

20 (B1-1)の具体的製造方法および具体例としては特公昭57-11670号公報に記載のものが挙げられる。

Rf基を有する界面活性剤(B1-2)としては、一般式 $Rf[(G)_m-Z]_n$ で示されるものを使用できる。式中、Gは2価の有機基、nは1[Rfがパーフルオロ(シクロ)アルキル基の場合]または2(Rfがパーフルオロアルキレン基の場合)の整数、mは0、1または2の整数、n個のZの少なくとも1つは親水性基、nが2のときの他のZはHであってもよい。

親水性基Zとしては、アニオン性基、例えばカルボン酸(塩)基： $-COOM'$ 、スルホン酸(塩)基： $-SO_3M'$ 、硫酸(塩)基： $-O-SO_3M'$ 、リ

- ン酸（塩）基： $-\text{O}-\text{PO}(\text{OM}')_2$, $[\text{>O}-\text{PO}(\text{OM}')_2]_{1/2}$ [式中、
 M' はカチオン性対イオン、例えばH、アルカリもしくはアルカリ土類金属イオン（ナトリウム、カリウム、カルシウムなど）、アンモニウム、1～3級アミン（モノー、ジーおよびトリーの炭素数1～4のアルキルおよび炭素数2～4のアルカノールアミンなど）カチオン、4級アンモニウム（テトラー炭素数1～4のアルキルアンモニウムなど）カチオンを表す]；カチオン性基、例えば1～3級アミン（塩）基および4級アンモニウム基 [それぞれ、前記の一般式（4）および（5）中のカチオン性基（非イオン基 R^{11} , R^{12} , R^{13} または R^{14} を除いた残基）]、1～3級のアミノ基、アミノアルキルアミノ基およびアミノアルキルアミノアルキルアミノ基： $-(\text{NR}-\text{A})_m-\text{NR}_2$ [式中、RはHおよび／またはアルキル基（炭素数1～4）および／またはヒドロキシアルキル基（炭素数2～4）、Aはアルキレン基（炭素数2～4）、mは0、1または2の整数を表す]；親水性（ポリ）オキシアルキレン基： $-(\text{O}-\text{A})_p-\text{H}$ （式中、Aは炭素数2～4のアルキレン基、pは1～50またはそれ以上）、たとえばポリオキシエチレン基およびオキシエチレン基を主体とする共重合（ランダムおよび／またはブロック）ポリオキシアルキレン基（共重合オキシエチレン・オキシプロピレン基など）、およびアミンオキシド基、たとえば $-\text{NR}_2 \rightarrow \text{O}$ [式中Rは炭素数1～4のアルキルおよび／または炭素数2～4のヒドロキシアルキル基を表す]；およびこれらの組合わせ、例えば両性イオン性基、たとえばベタイン型両性基、アミノ酸型両性基およびスルホン酸型両性基 [それぞれ、前記の一般式（1）、（2）および（3）中の両性基（非イオン基 R^1 , R^2 , R^3 , R^7 , R^9 または R^{10} を除いた残基）]、ポリオキシアルキレン基と結合した前記アニオン性基： $-(\text{O}-\text{A})_p-\text{アニオン性基}$ が挙げられる。

- 2価の有機基Gとしては、R^f基で置換されていてもよい、アルキレン基（炭素数2～6）、アリーレン基、スルホンアミドアルキレン（炭素数2～6）基、N-アルキル（炭素数1～6）-スルホンアミドアルキレン（炭素数2～6）基、カルボンアミドアルキレン（炭素数2～6）基、N-アルキル（炭素数1～6）-カルボンアミドアルキレン（炭素数2～6）基、 $-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基等

が挙げられる。

このような (B 1-2) には、特公昭 48-23161 号公報に記載のものが含まれる。

(B 1-2) の具体例としては、下記のアニオン界面活性剤およびノニオン界面活性剤が挙げられる。

アニオン界面活性剤としては、パーフルオロ (シクロ) アルキル (炭素数 4 ~ 30) スルホン酸塩 (ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等) [例えばパーフルオロオクチルスルホン酸アンモニウム塩等]、パーフルオロ (シクロ) アルキル (炭素数 4 ~ 30) カルボン酸塩 (ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等) [例えばパーフルオロオクタ

ン酸カリウム塩等] 等が挙げられる。

ノニオン界面活性剤としては、(ポリ) オキシアルキレン (アルキレン基の炭素数 2 ~ 5、重合度 1 ~ 50) パーフルオロ (シクロ) アルキル (炭素数 4 ~ 30) エーテル [例えばパーフルオロオクチルアルコール EO 10 モル付加物等]

(B 1-3) は、上記 (B 1-1)、(B 1-2) 以外の、R f 基を有するエステルおよび/またはアミドである。

(B 1-3) のうち、R f 基を有するエステルは、モノカルボン酸成分 [モノカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体 (低級アルコールエステル等)] と 1 価アルコール成分 (1 価アルコール、ポリエーテルモノオール) から直接エステル化またはエステル交換する方法において、モノカルボン酸成分および/または 1 価アルコール成分に R f 基を有するものを用いる方法等により製造される。

R f 基を有するモノカルボン酸としては、前記 (B 1-1) のうち重縮合によるポリマーで挙げたものと同じものが挙げられる。

その他のモノカルボン酸としては、後述の (B 6) で挙げる脂肪族および芳香族モノカルボン酸が挙げられる。

R f 基を有する 1 価アルコール成分およびその他の 1 価アルコール成分としては、前記 (B 1-1) のうち重縮合によるポリマーで挙げたものと同じものが挙

げられる。

モノカルボン酸成分と1価アルコール成分との比率は、水酸基／カルボキシル基の当量比が、通常0.6～1.6、好ましくは0.7～1.5、さらに好ましくは0.8～1.2となる比率である。

- 5 R f 基を有する成分の含有量は、ポリマー全体の重量に基づいて、は通常5～100重量%、好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは15～65重量%である。

- 10 (B 1-3) のうち、R f 基を有するアミドは、モノカルボン酸とモノアミンを縮合する方法において、モノカルボン酸および／またはモノアミンにR f 基を有するものを用いる方法等により製造される。

R f 基を有するモノカルボン酸としては、前記(B 1-1)のうち重縮合によるポリマーで挙げたものと同じものが挙げられる。

その他のモノカルボン酸としては、後述の(B 6)で挙げる脂肪族および芳香族モノカルボン酸が挙げられる。

- 15 R f 基を有するモノアミンおよびその他のモノアミンとしては、前記(B 1-1)のうち重縮合によるポリマーで挙げたものと同じものが挙げられる。

モノカルボン酸とモノアミンとの比率は、アミノ基／カルボキシル基の当量比が、通常0.6～1.6、好ましくは0.7～1.5、さらに好ましくは0.8～1.2となる比率である。

- 20 R f 基を有する成分の含有量は、ポリマー全体の重量に基づいて、は通常5～100重量%、好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは15～65重量%である。

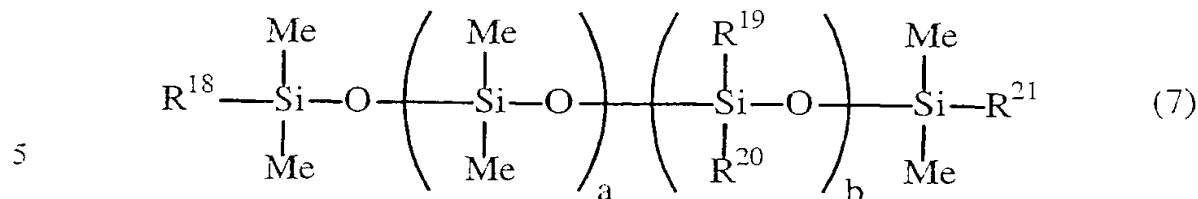
これら(B 1)のうちで好ましいのは、(B 1-1)のうち重縮合およびビニル重合によるポリマー、および(B 1-3)のうちのエステルである。

25 (B 2) シリコーン潤滑油

(B 2) としては、例えば一般式(7)で示される下記(B 2-1)～(B 2-7)が挙げられる。

(B 2) において一般式(7)中、Meはメチル基、a、b、R¹⁸、R¹⁹、

R^{20} 、 R^{21} は以下の通りである。



(B 2-1) ポリジメチルシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン

一般式 (7) 中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} がメチル基またはフェニル基であるもの。(すべてがメチル基の場合がポリジメチルシロキサンである。) a 、 b は1~20, 000の整数である。

(B 2-2) フッ素変性シリコーン

R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} の少なくとも一つがRf基含有基であるもの。残りはメチル基、炭素数2~20のアルキル基、フェニル基または炭素数1~5のアルコキシ基でもよい。 a 、 b は1~10, 000の整数である。

Rf基としては、(B 1)で挙げたものが挙げられる。

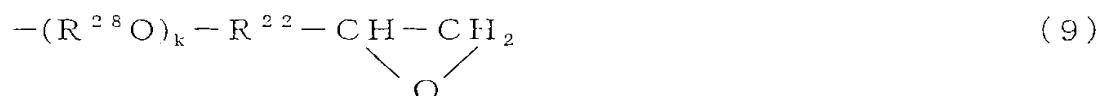
(B 2-3) アルキル変性シリコーン

R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} の少なくとも一つが炭素数2~20のアルキル基または $-(CH_2)_t-Ph$ (Ph はフェニル基、 t は1~4の整数を示す) 基であるもの。残りはメチル基でもよい。 a 、 b は1~10, 000の整数である。

(B 2-4) エポキシ変性シリコーン

R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} の少なくとも一つがエポキシ基含有基であるもの。残りはメチル基、炭素数2~20のアルキル基、フェニル基または炭素数1~5のアルコキシ基でもよい。 a 、 b は1~1, 000の整数である。

エポキシ基含有基としては下記一般式 (9) (式中、 R^{22} 、 R^{23} は炭素数1~4のアルキレン基、 k は0または1である。) で示される基、例えばグリシジル基、 γ -グリシドキシプロピル基などが挙げられる。



(B 2-5) アルコールおよび／またはポリエーテル変性シリコーン

- 5 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} の少なくとも一つがポリオキシアルキレン鎖含有基であるもの。残りはメチル基、炭素数2～20のアルキル基、フェニル基または炭素数1～5のアルコキシ基でもよい。ポリオキシアルキレン鎖含有基としては、一般式 $-A^1-O-(A^2-O)_q-R^{29}$ で示される基（文中、 R^{29} は水素原子または炭素数1～30のアルキル基、 A^1 は炭素数1～5のアルキレン基、 A^2 は炭素数1～4のアルキレン基であり、同じでも異なってもよく、ブロック状でもランダム状でもよい。 q は0または1～100の整数を表す。）、例えば
- 10 一般式 $-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)_r(C_3H_6O)_s-D$ （ D は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、 r と s は $r+s=1\sim100$ となる0以上の整数を示す）で示される基が挙げられる。 a 、 b は1～10, 000の整数である。
- 15 。

(B 2-6) アミノ変性シリコーン

- R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} の少なくとも一つが $-R^{25}-NH(R^{26}NH)_uH$ 基含有基（ R^{25} は炭素数1～5のアルキレン基、 R^{26} は炭素数1～4のアルキレン基、 u は0～3の整数である）であるもの。残りはメチル基、炭素数2～20のアルキル基、フェニル基または炭素数1～5のアルコキシ基でもよい。また、 a 、 b は1～10, 000の整数である。
- 20 。

(B 2-7) カルボキシ変性シリコーン

- R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} の少なくとも一つが $-R^{27}-COOM_{1/m}$ 基含有基〔 R^{27} は炭素数1～5のアルキレン基、 M および m は前記の一般式(2)におけると同じである〕であるもの。残りはメチル基、炭素数2～20のアルキル基、フェニル基または炭素数1～5のアルコキシ基でもよい。 a 、 b は1～10, 000の整数である。
- 25 。

(B 2-1) ～ (B 2-7) 中で、炭素数2～20のアルキル基は、直鎖状、

分岐状のいずれでもよく、エチル基、*n*-および*i*-のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基およびオクタデシル基ならびに2-エチルデシル基
5 等が挙げられる。

炭素数1~5のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-および*i*-のプロポキシ基およびブトキシ基等が挙げられる。

炭素数1~4のアルキレン基としては、前記のR⁴で挙げるものが挙げられ、炭素数5のアルキレン基としては、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-, 2, 3-および2, 4-ペンチレン基が挙げられる。
10

(B2)のMwは、通常400~50,000、好ましくは500~20,000、さらに好ましくは600~10,000である。

(B2)の中で好ましいものは、(B2-1)、(B2-5)、(B2-6)であり、さらに好ましくは(B2-1)のポリジメチルシロキサン、(B2-5)
15)のポリエーテル変性シリコーンまたは(B2-6)のアミノ変性シリコーン、とくにポリジメチルシロキサンである。

(B3) 炭化水素系潤滑油

(B3)としては、例えば25℃における粘度が1~1,000mm²/sの鉱物油およびその精製油、水添および/または分解油等が挙げられる。

20 これらのうち好ましいものは、25℃における粘度が2~100(さらに好ましくは3~50)mm²/sの鉱物油およびとくにその精製油である。

(B4) アルコール系潤滑油

(B4)としては、1価もしくは2価以上の炭素数8~30の直鎖状、分岐状の脂肪族、芳香族、脂環式のアルコール、およびこれらの2種以上の混合物が挙げ
25 げられる。具体的には、前記の(B1-1)のうち重縮合によるポリマーで挙げたアルコール成分で挙げたもののうち、炭素数が8~30のものが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数8~24の直鎖状もしくは分岐状脂肪族1価アルコール、とくに炭素数12~18の分岐状脂肪族飽和1価アルコールで

ある。

(B 5) カルボン酸系潤滑油

(B 5) としては、炭素数 8 ～ 30 の直鎖状または分岐状の脂肪族のモノカルボン酸、およびこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。具体的には、下記 (B 5 6) に挙げるもののうち、炭素数が 8 ～ 30 のものが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数 8 ～ 24 の直鎖状もしくは分岐状脂肪族モノカルボン酸、とくに炭素数 12 ～ 18 の分岐状脂肪族モノカルボン酸である。

(B 6) カルボン酸エステル系潤滑油

(B 6) としては、例えばアルコール成分（アルコールおよびポリエーテルモノーもしくはポリオールからなる群から選ばれる化合物）の 1 種または 2 種以上と、カルボン酸成分（脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、オキシカルボン酸およびラクトンから選ばれる化合物）の 1 種または 2 種以上とのエステル類；アルコール成分および／またはカルボン酸成分とラクトンもしくはオキシカルボン酸とのエステル；抹香鯨油等の動物油；菜種油、ヒマワリ油およびヤシ油等の植物油等が挙げられる。

アルコール成分としては、前記の (B 1 - 1) のうち重縮合によるポリマーで挙げたアルコール成分と同じものが使用できる。

脂肪族カルボン酸としては、炭素数 1 ～ 30 の直鎖状または分岐状の飽和または不飽和の脂肪族モノカルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナンチ酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、ヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸、オレイン酸、エイコサン酸、2-エチルヘキサン酸およびイソオクタデカン酸等；炭素数 2 ～ 30 の直鎖状または分岐状の脂肪族のポリカルボン酸、例えばジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸およびマレイン酸等）等が挙げられる。

芳香族カルボン酸としては、炭素数 7 ～ 30 の芳香族モノカルボン酸、例えば安息香酸およびナフタレンカルボン酸等；炭素数 8 ～ 30 の芳香族ポリカルボン酸、例えば、ジカルボン酸 [イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸およびビフェニルジカルボン酸 (2, 2'-, 3, 3'-および／

または2, 7-体)等] およびトリカルボン酸(トリメリット酸等)等が挙げられる。

- オキシカルボン酸としては、炭素数2~20の脂肪族オキシ酸[オキシモノカルボン酸(グリコール酸、乳酸、オキシ酪酸、オキシカプロン酸、リシノール酸、
5 オキシステアリン酸等) およびオキシポリカルボン酸(リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等)] ; および炭素数7~30の芳香族オキシ酸、例えばサリチル酸、p-オキシ安息香酸等が挙げられる。

ラクトンとしては炭素数3~30のラクトン、例えば γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。

- 10 (B6)の具体例としては、例えば2-エチルヘキシルパルミテート、オレイルオレート、ジイソステアリルアジペート、ネオペンチルグリコールジオレート、トリメチロールプロパントリラウレート、ソルビタンモノオレートおよびビスフェノールAのPO(2モル)EO(2モル)付加物ジラウレート等が挙げられる。

- また、これらのエステルのうちには、本発明の油剤を水乳化物として使用する
15 場合に、乳化剤としての効果をもつものが含まれる。具体的には、ポリオキシアルキレンエステル型乳化剤、例えば炭素数4~32の高級アルコールのEO1~10モル付加物と炭素数8~30の脂肪酸とからなるアルキルエーテルエステル[ラウリルアルコールのEO3モル付加物ラウレートおよびイソステア
20 リルアルコールのEO5モル付加物アジペート等]、炭素数2~6の多価アルコールと炭素数8~30の脂肪酸とからなるエステルの炭素数2~4のAO付加物
(例えば、付加モル数1~200)[硬化ヒマシ油のEO25モル付加物およびソルビタントリオレートのEO20モル付加物等]等が挙げられる。

(B7) ポリエーテル系潤滑油

- (B7)としては、例えばポリエーテルモノーもしくはポリオール[前記の
25 (B1-1)のうち重縮合によるポリマーで挙げたアルコール成分で挙げたもの]
]およびその誘導体の1種以上が挙げられる。

ポリエーテルモノーもしくはポリオールが炭素数2~4のAOを付加してなる(共)重合体でありEOと他のAOを共重合する場合、AO全体の重量に基づ

いて、EOの含量は、好ましくは5～90重量%、さらに10～85重量%、とくに20～80重量%が好ましい。共重合の付加様式はランダム付加、ブロック付加のいずれでもよい。

前記のAOの(共)重合物の誘導体としては、末端ヒドロキシル基を炭素数1
5 ～12のアルキルハライド(例えば、メチルクロリド、エチルブロミド、ブチル
クロリドおよびウンデシルブロミド等)でアルコキシ化したもの、炭素数1～1
2のジハロアルカン(例えば、ジクロロメタン、ジブロモエタンおよびジブロモ
デカン等)で二量化したものおよび脂肪族、脂環式または芳香族のモノーもしくは
10 ジーイソシアネート[前記(B1-1)のうち重付加により得られるウレタン
系ポリマーの原料として挙げたもの、例えば、HDI、シクロヘキシルイソシア
ネートおよびフェニルイソシアネート等]でウレタン化したもの等が挙げられる。

(B7)のMwは、通常400～20,000であり、好ましくは800～1
5,000、さらに1,000～10,000である。

(B7)の流動点は、通常40℃以下であり、好ましくは30℃以下、さらに
15 20℃以下である。

(B7)の粘度は、25℃で通常5～1,000mm²/sであり、好ましくは
8～700mm²/s、さらに10～300mm²/sである。

(B7)の具体例としては、例えば、前記の(B1-1)のうち重縮合による
ポリマーで挙げたアルコール成分で挙げたもの、[トリメチロールプロパンの(
20 PO/EO)ブロック付加物(EO/PO=20/80%、Mw=5,000)
]のジメチルエーテル化物、[ペンタエリスリトールの(EO/PO)ランダム
付加物(EO/PO=50/50%、Mw=3,000)]のジカプリレート、
[ブタノールの(EO/PO)ランダム付加物(EO/PO=50/50%、M
w=800)]のジクロロメタンによる二量化物および[ブタノールの(EO/
25 PO)ランダム付加物(EO/PO=50/50%、Mw=800)]のHDI
によるウレタン化物等が挙げられる。

また、これらのポリエーテルのうちには、本発明の油剤を水乳化物として使用
する場合に、乳化剤としての効果を有するものが含まれる。具体的には、炭素数

1 ～ 3 2 の高級アルコールの炭素数 2 ～ 4 の A O 付加物（例えば、付加モル数 1 ～ 1 0 0）〔ブタノールの E O / P O ランダム付加物（G P C による数平均分子量 5 0 0 ～ 1 0, 0 0 0）、オクチルアルコールの E O および / または P O 付加物（G P C による数平均分子量 3 0 0 ～ 1 0, 0 0 0）およびステアリルアルコールの E O および / または P O 付加物（G P C による数平均分子量 5 0 0 ～ 1 0, 0 0 0）等〕等が挙げられる。

これらの（B）のうち、本第 1 発明において好ましいのは、（B 2）、（B 3）、（B 4）およびこれらの併用系、とくに（B 2）と（B 3）の併用系〔例えば（B 2） / （B 3）の重量比が 1 / 9 9 ～ 9 9 / 1、好ましくは 1 0 / 9 0 ～ 9 0 / 1 0〕である。

また、本第 2 発明、とくに（A）として（A 3）を主として用いる場合に好ましいのは、（B 1）、および（B 1）と他のベースオイル〔とくに（B 2）および / または（B 3）〕の併用である。（B 1）と、（B 2）～（B 7）の合計の重量比率が、（B 1） / [（B 2）～（B 7）] が 1 0 0 / 0 ～ 1 / 9 9 がさらに好ましく、8 0 / 2 0 ～ 2 0 / 8 0 がとくに好ましい。

本第 2 発明の油剤中の（B 1）の含有量は、全油剤（非揮発分）に対し、好ましくは 0. 1 ～ 9 0 重量%、さらに好ましくは 0. 5 ～ 8 5 重量%、とくに 1 ～ 8 0 重量%である。0. 1 重量%以上であれば十分な膠着防止性を有し、9 0 重量%以下であれば油剤全体の粘度が適当な範囲であるため、糸切れ等の問題が生じにくい。また、（B 2）～（B 7）の含有量の合計は、全油剤（非揮発分）に対し 0 ～ 9 9 重量%が好ましく、さらに 1 ～ 9 5 重量%、とくに 2 0 ～ 8 0 重量%が好ましい。

（B）としては、単独での 2 5 °C における粘度が 3 ～ 2, 0 0 0 m m ² / s のものが好ましい。2 5 °C における粘度が 3 m m ² / s 以上であると揮発性が低く糸への付着が容易であり、2, 0 0 0 m m ² / s 以下であれば配合油全体の粘度コントロールが容易である。

本第 1 および第 2 発明の油剤中の（B）の合計含有量は、全油剤（非揮発分）に対し少なくとも 7 0 重量%以上、さらに少なくとも 7 5 重量%以上、とくに少

なくとも80重量%以上が好ましい。

本第1および第2発明の油剤中の(A)および(B)の含有量の合計は、非揮発分の全重量に基づいて、少なくとも80重量%以上、さらに85重量%以上、とくに少なくとも90重量%以上が好ましい。

- 5 本第1および第2発明の弾性繊維用油剤には、さらに必要により膠着防止剤を、本発明の油剤の性能を損なわない程度に添加配合してよく、添加させることで膠着防止効果を増大させることができる。

10 膠着防止剤としては、例えば、鉱物性固体微粒子、高級脂肪酸(炭素数5~30)の金属塩粉末、常温で固体のシリコーン、常温固体ワックス、およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。ここで常温で固体とは、25℃において固体であるという意味である。

鉱物性固体微粒子としては、タルク、シリカおよびコロイダルアルミナ等が挙げられる。

15 高級脂肪酸(炭素数5~30)の金属塩粉末としては、炭素数5~30(とくに10~20)の高級脂肪酸の2価もしくは3価金属塩[アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)およびアルミニウム塩等]等が挙げられる。上記高級脂肪酸の具体例としては、前記のR⁵を構成する炭素数1~30の脂肪酸として例示したもののうち炭素数が5以上のものが挙げられる。このうち好ましいものは、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリ
20 ン酸アルミニウムである。

常温で固体のシリコーンとしては、シリコーンレジン等が挙げられる。シリコーンレジンとしては、例えば、分岐度の高い三次元構造の固体ポリマー[シリコーンハンドブック(伊藤邦雄編、日刊工業新聞社発行)、466~515頁に記載のもの]が挙げられる。このうち好ましいものは、Mwが1,000~100,000のメチルシリコーンレジンおよびMwが1,000~100,000のア
25 ミノ変性オルガノポリシロキサンからなるレジンであり、さらに好ましくは、Mwが1,500~30,000のメチルシリコーンレジンである。

常温固体ワックスとしては、パラフィン(炭素数18~70)、ポリエチレン

($M_w = 300 \sim 100,000$) 等が挙げられる。

さらに、ノニオン界面活性剤（例えば米国特許第 4,331,447 号および同 3,929,678 号各明細書に記載のもの）も、膠着防止剤としての機能を有する。ノニオン界面活性剤には、該油剤を水乳化物として使用する場合には乳
5 化剤としての効果を有するものが含まれる。

また、さらに酸化防止剤（ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等）、紫外線吸収剤等、通常紡糸油剤に使用される成分を配合することができる。

これらの成分の配合量は、高級脂肪酸の金属塩粉末、常温で固体のシリコーンおよび前記（B）に該当しないノニオン界面活性剤については、それぞれ全油剤
10 中の、通常 0～12 重量%、好ましくは 0.1～10 重量%であり、その他の成分については合計で通常 0～3 重量%である。また、これらの成分全ての合計の配合量は、全油剤中の、通常 0～17 重量%、好ましくは 0.1～15 重量%である。

15 本発明の第 3 発明は、とくに、固体の金属石鹸を懸濁させた場合に油剤の経日安定性が良好な弾性繊維用油剤に関するものである。

本第 3 発明においては、前記の一般式（4）で表される第 4 級アンモニウム塩型界面活性剤、すなわち、前記（A2-1）のうち、アニオン Q^- を形成する酸、 QH として（g）の有機酸変性シリコーンを用いたもの（A2-11）を必須成
20 分として含有する。カチオン部分の好ましい組成は、前記（A2-1）と同様である。

本第 3 発明の油剤には平滑性を付与する目的でベースオイル（B）が用いられる。（B）としては、弾性繊維用油剤のベースオイルとして通常用いられるものであればとくに限定されず、前記（B1）～（B7）〔ただし、（B2-4）、
25 （B2-5）および（B2-6）を除く〕などが挙げられるが、ポリオルガノシロキサン、炭化水素系潤滑油、およびこれらの併用が好ましい。

ポリオルガノシロキサンとしては、ウベローデ粘度計で測定される 25℃における粘度が $1 \sim 1,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものが好ましく、前記の、ポリジメチル

シロキサン、メチルフェニルポリシロキサン (B 2-1) およびアルキル変性シリコーン (B 2-3) が挙げられる。ポリオルガノシロキサンのうち好ましいものは、25℃における粘度が $3 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ のポリジメチルシロキサンである。炭化水素系潤滑油としては前記 (B 3) が挙げられ、好ましいものも同様である。

(B) として、ポリオルガノシロキサン、および炭化水素系潤滑油を、それぞれ単独で使用することも併用することもできるが、併用する場合のポリオルガノシロキサン／炭化水素系潤滑油の重量比は、 $100/0 \sim 25/75$ が好ましく、 $100/0 \sim 45/55$ がさらに好ましい。

10 本第3発明の油剤には、膠着防止性を付与する目的で高級脂肪酸 (炭素数5～30) の金属塩粉末 (C) を用いる。(C) としては、前記の第1および第2発明に必要により添加する膠着防止剤として挙げた高級脂肪酸 (炭素数5～30) の金属塩粉末が用いられる。

15 本第3発明の弾性繊維用油剤中の、ベースオイル (B) の含有量は、良好な平滑性および膠着防止性を得る観点から、全油剤 (非揮発分) に対し、通常70重量%以上、好ましくは75～99重量%、特に好ましくは80～98重量%である。

第4級アンモニウム塩 (A 2-11) の含有量は、通常0.01～10重量%、好ましくは0.01～7重量%、さらに好ましくは0.02～5重量%である。

20 0.01重量%以上であると沈降防止効果が大きく、10重量%以下であると粘度が低く取り扱いが容易である。

(C) の含有量は、通常0.01～12重量%、好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.2～5重量%である。0.01重量%以上であると膠着防止性が十分得られ、12重量%以下であると後加工工程でスカムの発生が少

25 ない。

本第3発明の油剤には、必要により、制電剤 (D)、柔軟剤 (E)、および (C) 以外の膠着防止剤 (F) から選ばれる1種以上の添加剤を含有させてもよい。

制電剤 (D) としては、たとえば米国特許第4,331,447号および同3,

9 2 9, 6 7 8 号各明細書に記載のような、前記のアニオン界面活性剤 (A 3)、
両性界面活性剤 (A 1)、および (A 2-1 1) 以外のカチオン界面活性剤 (A
2) が挙げられる。

(D) として好ましいものは、両性界面活性剤 (A 1) であり、特に好ましい
5 ものは (A 1-1) である。

本第 3 発明の弾性繊維用油剤 (非揮発分) 中の (D) の含有量は、油剤に十分
な制電性および糸切れ等を生じない適度な粘度を与える観点から、全油剤 (非揮
発分) に基づいて、好ましくは 2 0 重量%以下、さらに好ましくは 0. 0 1 ~ 1
0 重量%である。

10 柔軟剤 (E) としては、エポキシ変性シリコーン (E 1) およびアミノ変性シ
リコーン (E 2) 等が挙げられる。

(E) の GPC 法による Mw は、好ましくは 5 0 0 ~ 1 0 0, 0 0 0、さらに
好ましくは 1, 0 0 0 ~ 2 0, 0 0 0 である。

エポキシ変性シリコーン (E 1) としては、前記 (B 2-4) として例示した
15 ものが挙げられる。

アミノ変性シリコーン (E 2) としては、前記 (B 2-6) として例示したも
のが挙げられる。

これらの中で好ましいものは、アミノ変性シリコーン (E 2)、とくに Mw が
5 0 0 ~ 2 0, 0 0 0 のアミノ変性シリコーンである。

20 (C) 以外の膠着防止剤 (F) としては、ポリエーテル変性シリコーン (F 1
)、シリコーンレジン (F 2) およびこれら以外の膠着防止剤 (F 3) が挙げら
れる。

ポリエーテル変性シリコーン (F 1) としては、前記 (B 2-5) として例示
したものが挙げられる。

25 シリコーンレジン (F 2) としては、前記の第 1 および第 2 発明において膠着
防止剤として用いる常温で固体のシリコーンとして例示したものが挙げられる。

上記以外の膠着防止剤 (F 3) としては、例えば、前記鉱物性固体微粒子、常
温固体ワックス等が挙げられる。

これら (F) の中で好ましいものは (F 1) である。

本第 3 発明の油剤 (非揮発分) 中の、(E) および/または (F) の合計の含有量は特に限定されないが、好ましくは 20 重量%以下、さらに好ましくは 0.

1 ~ 10 重量%である。これらの添加剤は、弾性繊維の用途、例えばコアスパン
5 ヤーン、カバリング、エアーカバリング、丸編み、整経等によって、1 種だけ使用したり、数種併用して使用することで最適な性能を付与することができる。

本第 3 発明の油剤には、さらに必要により公知の相溶化成分 [例えば前記ノニオン界面活性剤 [(B) に該当する以外のもの] ; 2-エチルヘキサノール、イ
10 ソステアリルアルコール等の高級アルコール類等] を本発明の弾性繊維用油剤の性能を損なわない範囲で配合してよく、これらを配合することで油剤の経日安定性をさらに向上させることができる。

また、さらに前記酸化防止剤、紫外線吸収剤等、通常紡糸油剤に使用される成分を配合することができる。

これらの成分の本第 3 発明の油剤 (非揮発分) 中の配合量は、相溶化成分につ
15 いては、通常 0 ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 ~ 7 重量%であり、酸化防止剤および紫外線吸収剤については、それぞれ、通常 0 ~ 3 重量%、好ましくは 0.1 ~ 1 重量%である。

本第 1 ~ 第 3 発明の油剤の粘度は、均一付着、ローラ巻き付き防止のために、
20 25℃で 2 ~ 100 mm²/s が好ましい。

粘度は以下の方法で測定したものである。

[粘度の測定方法]

試料油剤を 20 g ウベローデ粘度計に入れ、恒温水槽で 25 ± 0.5℃に試料油剤を温調する。30 分後、ウベローデ法により粘度を測定する。

25 本第 1 ~ 第 3 発明の各油剤の製造方法としては特に限定はなく、例えば、通常の攪拌設備 (櫛型攪拌機、プロペラ式攪拌機等) および加熱設備 (例えば 0 ~ 200℃) が備わった配合槽に各成分を入れ混合する方法が挙げられる。

油剤の付与形態は、通常非含水の状態で使用することができるが、必要に応じ

て水乳化物として使用してもよい。

非含水の状態とは、そのまま（ストレート給油）、または希釈剤〔有機溶媒、低粘度（ $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満）の鉱物油等〕で希釈して使用することができる。希釈比率は特に限定されないが、油剤の重量〔非揮発分の合計重量〕は、希釈後の
5 希釈油剤の全重量に基づいて、好ましくは1～80重量%、さらに好ましくは5～70重量%である。

有機溶剤としては、例えば、ヘキサンおよびペンタン等の脂肪族炭化水素；ジエチルエーテルおよびジプロピルエーテル等のエーテル；メタノール、エタノールおよびイソプロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン；トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化
10 水素；ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシド等の高極性溶媒；クロロホルムおよび四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

低粘度鉱物油としては、例えば、 25°C における粘度が $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満の流動パラフィンや精製スピンドル油が挙げられる。

15 水乳化物の場合は、公知の方法で乳化することができるが、例えば、本発明の油剤を必要に応じ乳化剤と混合し、水中に乳化することによって得ることができる。

乳化剤としては、（A）、（B）などの油剤の成分の種類によっては特に加える必要はなく、例えば前記アニオン界面活性剤（A3）、前記ノニオン界面活性
20 剤等が使用できる。

前記各成分に該当する以外の乳化剤を使用する場合の乳化剤の量は、乳化剤配合後の油剤（非揮発分）の全重量に基づいて、好ましくは0～50%である。

乳化機としては、攪拌機を備えた乳化槽やボールミル、ガウリンホモジナイザー、ホモディスパーおよびビーズミル等を用いることができる。

25 エマルションの濃度は特に限定されないが、油剤の重量は、乳化後のエマルションの全重量に基づいて、好ましくは0.01～30重量%、さらに好ましくは0.2～20重量%である。

本第1～第3発明の各油剤は弾性繊維の紡糸工程（例えば200～1,200

m/分)において、紡出後、糸が巻き取られるまでの任意の位置でローラ給油やノズル給油等で糸に付与させることができる。給油する油剤の温度は通常10～80℃、好ましくは15～60℃である。

本発明の油剤は、通常弾性繊維に対して、非揮発分として0.1～12（好ましくは0.5～10、さらに1～8）重量%付与させる。

本第1～第3発明の油剤を適用できる弾性繊維としては、ポリウレタン弾性糸、ポリエステル弾性糸、ポリアミド弾性糸およびポリカーボネート弾性糸等が挙げられるが、とくにポリウレタン弾性糸に好適に使用できる。

本発明の油剤が適用できる弾性繊維の繊度は、特に限定されないが、好ましくは10～2500 dtex、さらに好ましくは11～1870 dtexである。

本第1～第3発明の油剤で処理されてなる弾性繊維は、後加工工程（例えばエアースパンヤーン工程、カバーリング工程、エアカバーリング工程、編み工程、整経工程、精練工程、染色工程および仕上げ工程等）を経て最終製品に仕上げられる。

最終製品としては、衣料用〔例えばパンティーストッキング、靴下、インナーフアンデーション（ブラジャー、ガードル、ボディースーツ等）、アウターウェア（ジャケット、スラックス等）、スポーツウェア（水着、レオタード、スキーズボン等）〕および産業資材用（例えば紙おむつ、ベルト等）等に広く適用できる。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、文中および表中の部は重量部（有効成分）、%は重量%を表す。

25 実施例1～26および比較例1～9

表1～4記載の組成および配合量（部）で実施例1～26と比較例1～9の弾性繊維用油剤を調製した。

ポリウレタン弾性繊維の乾式紡糸法において、表1～4の油剤をローラ給油で

油剤付着量がフィラメント重量に対し6%になるよう付与し、600m/分でチーズに巻き取り、40Dのポリウレタン弾性繊維を得た。

さらに、第1発明の油剤に係わる実施例1～17（一部の例は第2発明の実施例でもある。）、第2発明の油剤に係わる実施例18～21、および比較例1～6について、前述の方法で表面張力および体積抵抗率を測定し、下記試験方法にて、
5 膠着性試験および制電性試験を行った。また、第3発明の油剤に係わる実施例22～26、および比較例7～9について、下記試験方法にて、膠着性試験および油剤の経日安定性試験を行なった。評価結果を表1～2（第1発明）、表3（第2発明）および表4（第3発明）に併記する。

10

<試験方法>

（1）膠着性試験

巻き取ったチーズを25℃で1週間エージングを行った繊維を用い、可変倍率（引き出し速度と巻き取り速度との比率の変更が可能）の引き出し巻き取り装置
15 につけ50m/分の速度で糸を送り出した時、糸が膠着により巻き込まれずに巻き取ることのできる最低の速度倍率で示した。1.3以下が好ましい。

（2）制電性試験

膠着性試験と同条件でエージングを行った繊維を用い、K a a r M a y e r 社製整経機（D S E - H）を使用し、整経速度600m/分で整経し発生する静
20 電気を測定した。0.5kV以下が好ましい。

（3）油剤の経日安定性試験

調整した油剤100gを、145mlガラス製ボトルに入れ、5℃、25℃、50℃の恒温槽中に30日間静置した後、油剤の外観を肉眼で観察し、調製直後の油剤の外観と比較し、次の基準で判定した。

25 ー判定基準ー

○：変化無し

×：分離や沈降物が発生

なお、表 1 ～ 4 における各成分は以下の通りである。

<界面活性剤>

A 1-①：ラウリルジメチルベタイン

A 1-②：ラウラミドプロピルジメチルベタイン

5 A 1-③：ステアラミドプロピルジメチルベタイン

A 1-④：β-ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム

A 1-⑤：N-ラウリル-β-イミノジプロピオン酸ナトリウム

A 1-⑥：N-ラウリル-β-イミノジプロピオン酸カリウム

A 2-①：ジデシルジメチルアンモニウムイソステアレート

10 A 2-②：ジ（ジデシルジメチルアンモニウム）アジペート

A 2-③：ジデシルジメチルアンモニウム・カルボキシ変性シリコーン（X-22-3710：信越化学工業株式会社製）塩

A 2-④：ジデシルメチルアミンイソステアリン酸塩

A 2-⑤：ジ（ジデシルメチルアミン）アジピン酸塩

15 A 2-⑥：ジデシルメチルアミン・カルボキシ変性シリコーン（X-22-3710：信越化学工業株式会社製）塩

A 2-⑦：ラウラミドプロピルジメチルアミン・カルボキシ変性シリコーン（X-22-3710：信越化学工業株式会社製）塩

20 A 2-⑧：ジデシルジメチルアンモニウム・カルボキシ変性シリコーン（X-22-3701E：信越化学工業株式会社製）塩

A 3-①：イソステアリルアルコールEO3モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩

A 3-②：ソジウムラウリルホスフェート（リン酸モノラウリルエステルとリン酸ジラウリルエステルのモル比 8 / 2 の混合物）

25 <ベースオイル>

B 1-①： $C_8F_{17}CH_2CH_2OCOCH_2CH(C_3H_6CH_3)C_2H_4CH$

3

B 1-②： $C_8F_{17}CH_2CH_2O(C_2H_4O)_3COCH_2CH(C_3H_6CH$

3) $C_2H_4CH_3$

B 1-③: $C_9F_{17}SO_2N(C_3H_7)C_2H_4OH$ の EO (5 モル) 付加物の
アクリレート (40 モル%) と、メタノール EO (15 モル) 付加物のアクリレ
ート (30 モル%) と、MMA (30 モル%) との共重合体 (フッ素含量 = 21
5 重量%、 $M_w = 12,000$)

B 2-①: ポリジメチルシロキサン (SH-200 10CS: 東レ・ダウコ
ーニング株式会社製)

B 3-①: 鉱物油 (流動パラフィン 60S: 中央化成株式会社製)

< 膠着防止剤 >

10 C-①: ステアリン酸マグネシウム

F-①: ポリエーテル変性シリコーン (L-7001: 日本ユニカー株式会社
製)

< 柔軟剤 >

E-①: アミノ変性シリコーン (KF-8004: 信越化学工業株式会社製)

15

20

25

表 1

[illegible]

表 2

	実 施 例							比 較 例		
	11	12	13	14	15	16	17	1	2	3
<配合処方>										
A1-①										
A1-②					1.0	1.0				
A1-③										
A1-④							1.0			
A1-⑤										
A1-⑥										
A2-①										
A2-②				1.0						
A2-③						1.0	1.0			
A2-④	1.0			1.0						
A2-⑤		1.0								
A2-⑥			1.0							
A2-⑦					1.0					
A3-①						2.0	2.0			
A3-②									1.0	1.0
B2-①	69.0	69.0	69.0	68.0	49.0	48.0	48.0	100	99.0	69.0
B3-①	30.0	30.0	30.0	30.0	47.0	47.0	47.0			30.0
C-①					2.0	1.0	1.0			
<性能評価>										
表面張力(mN/m)	20.9	21.1	21.0	21.3	20.2	20.3	20.3	18.6	19.5	21.8
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×10^{11}	1×10^{11}	3×10^{10}	2×10^{10}	2×10^{11}	1×10^{11}	1×10^{11}	5×10^{14}	2×10^{14}	5×10^{13}
膠着性 (g)	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5	1.7
制電性 (KV)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	3.0	1.0	1.0

表 3

	実 施 例				比 較 例			
	18	19	20	21	1	4	5	6
<配合処方>								
A1-②				5.0				
A3-①	15.0	10.0	15.0	10.0			15.0	15.0
B1-①	60.0		50.0	60.0		100		
B1-②		50.0						
B1-③			5.0					
B2-①	25.0		15.0	25.0	100		85.0	
B3-①		40.0	15.0					85.0
<性能評価>								
表面張力(mN/m)	17.5	18.5	18.0	17.8	18.6	18.5	23.0	32.0
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×10^9	2×10^9	1×10^9	1×10^9	5×10^{14}	1×10^{15}	2×10^{10}	2×10^{10}
$1 \times 10^{(-245+61)}$	1×10^{19}	4×10^{16}	6×10^{17}	2×10^{18}	2×10^{16}	4×10^{16}	6×10^5	2×10^{-16}
膠着性 (g)	1.1	1.2	1.2	1.1	1.5	2.0	2.0	3.0
制電性 (KV)	0.1	0.1	0.1	0.1	3.0	3.0	0.1	0.1

表 4

		実 施 例					比 較 例		
		22	23	24	25	26	7	8	9
<配合処方>									
A2-③		0.4	0.5			1.0			
A2-⑧				1.0	1.0				
B2-①		97.6	95.0	95.0	94.0	96.5	65.0	65.0	65.0
B3-①				2.0	2.0		33.0	32.0	34.0
C-①		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	
E-①			0.5		0.5			1.0	
F-①			2.0		0.5	0.5		1.0	1.0
<性能評価>									
膠着性 (g)		1.1	1.1	1.1	1.1	0.8	1.3	1.2	2.0
経日安定性	5°C	○	○	○	○	○	×	×	○
	25°C	○	○	○	○	○	×	×	○
	50°C	○	○	○	○	○	×	×	○

5

表 1～3 から明らかなように、本第 1 または第 2 発明で規定した範囲の表面張力と体積抵抗率を有する油剤（実施例 1～21）は制電性および膠着防止性に優れていることが判る。それに対し、比較例 1～6 中にはどちらの性能も共に優れているものはない。

10 また、表 4 から明らかなように、本第 3 発明の油剤（実施例 22～26）は比較例 7、8 に比べて油剤の経日安定性および膠着防止性に優れ、比較例 9 に比べて膠着防止性に優れていることが判る。

産業上の利用の可能性

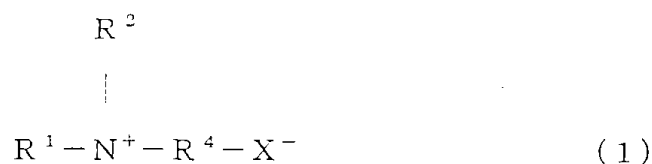
本発明の弾性繊維用油剤を用いて製造する場合には制電性、油剤の経日安定性および糸同士の膠着防止性、平滑性に優れていることから、弾性繊維を紡糸から後加工工程において安定な操業性を保ちながら製造することができる。

請求の範囲

1. 両性界面活性剤 (A1) および/またはカチオン界面活性剤 (A2) とベースオイル (B) からなり、25℃における油剤の表面張力が1.4～3.5 mN/m、20℃における油剤の体積抵抗率が $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする弾性繊維用油剤。

2. 両性界面活性剤 (A1) が、下記一般式 (1)、(2) または (3) で表される界面活性剤の1種以上からなる、請求項1記載の弾性繊維用油剤。

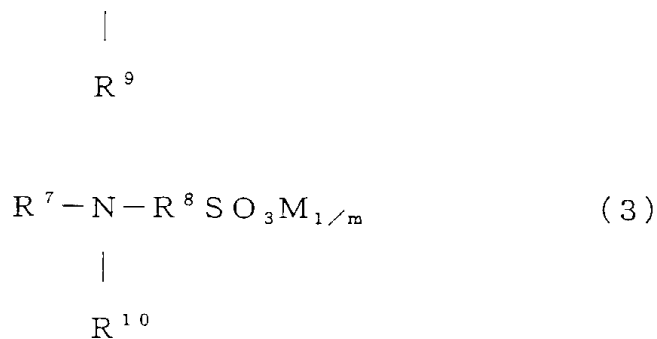
10



15



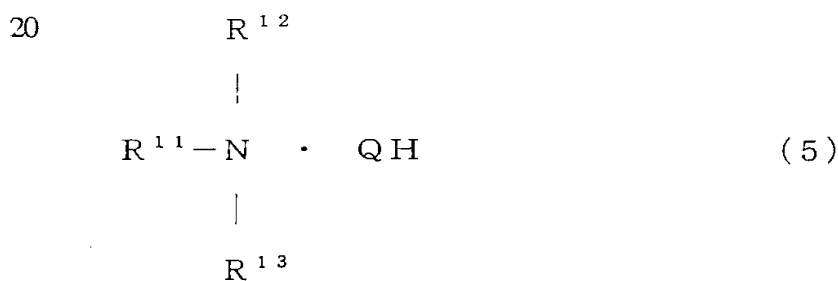
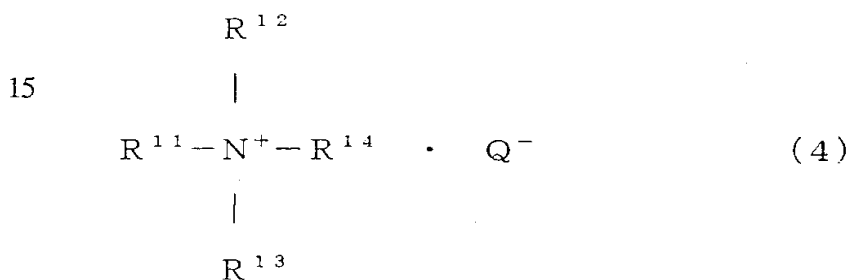
20



- 25 [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、および式 $\text{R}^5 - \text{T} - \text{R}^6$ で示される基 (R^5 は炭素数1～30の脂肪酸から COOH 基を除いた残基、 R^6 は炭素数1～4のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、 T は $-\text{COO}-$ または $-\text{CONH}-$

- を表す。)から選ばれる基; R^4 は炭素数1~4のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基; X^- は COO^- または SO_3^- ; R^7 は炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基またはヒドロキシアルキル基; R^8 は炭素数1~4のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基; R^9 は水素原子または式 $-R^8COOM_{1/m}$ で示される基; R^{10} は水素原子、炭素数1~30のアルキル基またはアルケニル基; Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアミンカチオンであってMが複数の場合は同一でも異なってもよい; mはMの価数を表し、1または2である。]

- 10 3. カチオン界面活性剤(A2)が下記一般式(4)または(5)で表される界面活性剤の1種または2種以上からなる、請求項1または2記載の弾性繊維用油剤。



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立に炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、ポリオキシアルキレン基、および式 R^5-T-R^6- で示される基(R^5 は炭素数1~30の脂肪酸から $COOH$ 基を除い

た残基、 R^6 は炭素数1～4のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、 T は $-COO-$ または $-CONH-$ を表す。)から選ばれる基; R^{14} は炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基またはポリオキシアルキレン基; R^{12} と R^{13} と R^{14} とのいずれか2つが結合して N とともに複素環を形成していてもよい; Q^- は無機酸アニオンまたは有機酸アニオン、 QH は無機酸または有機酸を表す。]

4. イオン性界面活性剤(A)とベースオイル(B)からなり、25℃における油剤の表面張力(S)が14～22.5mN/m、20℃における油剤の体積抵抗率(ρ)が $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot cm$ であり、 ρ とSが下記式〔1〕を満たすことを特徴とする弾性繊維用油剤。

$$\rho \leq 1 \times 10^{(-2.4S+81)} \quad [1]$$

5. (A)が、パーフルオロ(シクロ)アルキル基およびパーフルオロアルキレン基を有しない、両性界面活性剤(A1)、カチオン界面活性剤(A2)およびアニオン界面活性剤(A3)からなる群から選ばれる1種または2種以上のイオン性界面活性剤である請求項4記載の弾性繊維用油剤。

6. ベースオイル(B)がフッ素系潤滑油(B1)、シリコン系潤滑油(B2)、炭化水素系潤滑油(B3)、アルコール系潤滑油(B4)、カルボン酸系潤滑油(B5)、カルボン酸エステル系潤滑油(B6)およびポリエーテル系潤滑油(B7)からなる群から選ばれる1種以上である請求項1～5のいずれかに記載の弾性繊維用油剤。

7. (B1)が、ポリマー(B1-1)、界面活性剤(B1-2)、およびこれら以外のエステルおよび/またはアミド(B1-3)からなる群から選ばれる1種または2種以上である請求項6記載の弾性繊維用油剤。

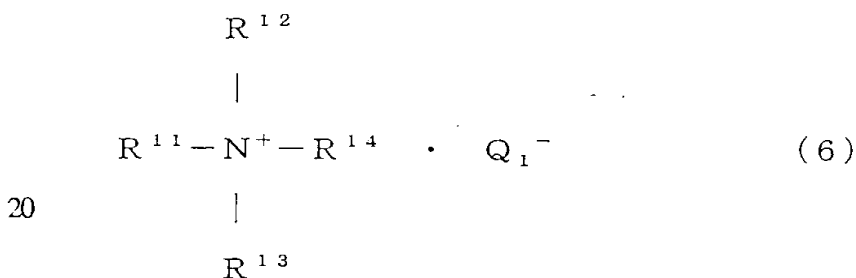
8. さらに、鉱物性固体微粒子、高級脂肪酸（炭素数5～30）の金属塩粉末、常温で固体のシリコン、常温固体ワックスからなる群から選ばれる1種または2種以上の膠着防止剤を含有する請求項1～7のいずれかに記載の弾性繊維用油剤。

5

9. 油剤（非揮発分）中の（B1）の含有量が0.1～90重量%である請求項6～8のいずれかに記載の弾性繊維用油剤。

10. 油剤（非揮発分）中の（A1）および／もしくは（A2）、または（A）の含有量が0.01～30重量%である請求項1～9のいずれかに記載の弾性繊維用油剤。

11. 下記一般式（6）で示される第4級アンモニウム塩（A2-11）、ベースオイル（B）および高級脂肪酸（炭素数5～30）の金属塩粉末（C）からなることを特徴とする弾性繊維用油剤。



20

[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立に炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、ポリオキシアルキレン基、および式 R^5-T-R^6 で示される基（ R^5 は炭素数1～30の脂肪酸からCOOH基を除いた残基、 R^6 は炭素数1～4のアルキレン基またはヒドロキシアルキレン基、 T は-COO-または-CONH-を表す。）から選ばれる基； R^{14} は炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基またはポリオキシア

25

ルキレン基； R^{12} と R^{13} と R^{14} とのいずれか2つが結合してNとともに複素環を形成していてもよい；

Q_1^- は有機酸変性シリコーンの有機酸アニオンである。]

- 5 1 2. さらに、制電剤（D）、柔軟剤（E）、および（C）以外の膠着防止剤（F）から選ばれる1種以上の添加剤を含有する請求項1 1記載の弾性繊維用油剤。

- 10 1 3. 油剤（非揮発分）中の、（A 2 - 1 1）の含有量が0. 0 1～1 0重量%であり、（C）の含有量が0. 0 1～1 2重量%であり、（B）の含有量が7 0重量%以上である請求項1 1または1 2記載の弾性繊維用油剤。

- 1 4. 請求項1～1 3のいずれかに記載の弾性繊維用油剤を弾性繊維に対して0. 1～1 2重量%付与する弾性繊維の処理方法。

15

- 1 5. 請求項1 4記載の処理方法により処理されてなる弾性繊維。